

- 6. 08. 2004

88163

PCT 6289

Mod. C.E. - 1-47

REC'D 02 SEP 2004	
WIPO	PCT



PCT/EP200 4/ 006979

# Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:  
Invenzione Industriale N. MI2003 A 001361 del 03.07.2003



Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

Ricevuto 26 LUG. 2004

IL FUNZIONARIO

Giampietro Carlotta  
*Giampietro Carlotta*

## AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A



## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione ENI S.p.A.Residenza ROMA - P.le E. Mattei, 1codice 009058110002) Denominazione INSTITUT FRANCAIS DU PETROLEResidenza RUEIL-MALMAISON CEDEX - FRANCIA

codice

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome BORDONARO Salvatore e ALTRIcod. fiscale 07562850151denominazione studio di appartenenza ENITECNOLOGIE - BREVETTI E LICENZEvia F. MARITANOn. 26città SAN DONATO MIL. SEcap 20097(prov) MIC. DOMICILIO ELETTIVO destinatario VEDI SOPRA

via

n.

città

cap

(prov)

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl) G07Cgruppo/sottogruppo 4/06

"PROCESSO PER LA PREPARAZIONE DI DISTILLATI MEDI E BASI LUBE A PARTIRE  
DA CARICHE IDROCARBURICHE SINTETICHE"

## ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☐SE ISTANZA: DATA   /  /  N° PROTOCOLLO   

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) CALEMMA Vincenzo3) CARLUCCIO Luciano Cosimo2) FLEGO Cristina4) PARKER Wallace

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R1) NESSUNA2)   SCIOGLIMENTO RISERVE  
DataG. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione   

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

LETTERA D'INCARICO e DICHIARAZIONE DI COLLABORAZIONE (Art. 4 del  
D.M. DEL 03/04/1981) DI INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 1 PROV n. pag. 59

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)....

Doc. 2) 1 PROV n. tav. 02

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....

Doc. 3) 2 RIS

documenti di riferimento procura generale .....

Doc. 4) 1 RIS

designazione inventore .....

Doc. 5) 0 RIS

documenti di priorità con traduzione in italiano .....

Doc. 6) 0 RIS

autorizzazione o atto di cessione .....

Doc. 7) 0

nominativo completo del richiedente

8) attestati di versamento, totale Euro 472,56.- (QUATTROCENTOSETTANTADUE/56.-)

obbligatorio

COMPILATO IL 01/07/2003FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) IL MANDATARIOCONTINUA SI/NO SI Ing. Salvatore BORDONARODEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

  /  /    /  /    /  /    /  /    /  /    /  /    /  /    /  /    /  /    /  /  CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO MILANOcodice 115

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2003A 001361

Reg. A.

L'anno DUEMILATREil giorno TREdel mese LUGLIO

Il(I) richiedente(i) sopra indicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata da:

01 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

## D. TITOLO

"PROCESSO PER LA PREPARAZIONE DI DISTILLATI MEDI E BASI LUBRIFICANTI A PARTIRE DA CARICHE IDROCARBURICHE SINTETICHE"

## L. RIASSUNTO

Processo per l'ottenimento contemporaneo di combustibili e basi lubrificanti, da miscele paraffiniche sintetiche, comprendente uno stadio di "hydrocracking" in presenza di un catalizzatore solido bifunzionale comprendente:

- (A) un supporto a carattere acido costituito da un solido poroso cataliticamente attivo, comprendente silicio, alluminio, fosforo e ossigeno legati tra loro in modo tale da formare un ossido misto amorfo, caratterizzato da un rapporto atomico Si/Al compreso tra 15 e 250, un rapporto P/Al di almeno 0,1, ma inferiore a 5, un volume totale dei pori compreso tra 0,5 e 2,0 ml/g, con un diametro medio compreso tra 3 nm e 40 nm, una area superficiale specifica tra 200 e 1000 m<sup>2</sup>/g;
- (B) almeno un metallo con attività idro-deidrogenante scelto nei gruppi da 6 a 10 della tavola periodica degli elementi, disperso su detto supporto (A) in una quantità compresa nell'intervallo da 0,05 a 5 % in peso rispetto al peso totale del catalizzatore.

## M. DISEGNO

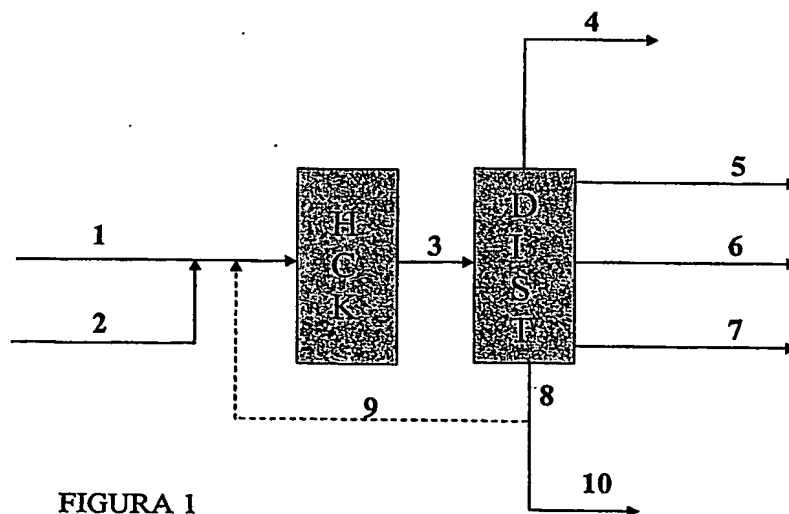


FIGURA 1



PROCESSO PER LA PREPARAZIONE DI DISTILLATI MEDI E BASI LUBE A  
PARTIRE DA CARICHE IDROCARBURICHE SINTETICHE

ENI S.p.A., P.le Mattei 1 - ROMA

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE, 1 et 4 Av. du Bois-Préau, RUEIL-  
MALMAISON CEDEX - FRANCIA

ENITECNOLOGIE S.p.A., Via F. Maritano, 26 - S. DONATO MIL. (MI)

\*\*\* \*\*

20034001361

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un processo per la preparazione di distillati medi e basi lubrificanti a partire da cariche idrocarburiche prevalentemente paraffiniche di origine sintetica.

Più in particolare, la presente invenzione riguarda un processo per la contemporanea produzione, con resa equilibrata, di distillati medi e basi lubrificanti a partire da cariche costituite prevalentemente da miscele di n-paraffine, comprendente almeno uno stadio di "hydrocracking" in presenza di un particolare catalizzatore bifunzionale.

Miscele di idrocarburi prevalentemente paraffinici, comprendenti una rilevante frazione ad elevato punto di ebollizione sono normalmente ottenute come residuo di distillazione nei processi di raffinazione di combustibili di origine petrolifera. Altri prodotti prevalentemente paraffinici sono, ad esempio, le cosiddette "slack wax" che sono ottenute come sottoprodotto della produzione delle basi lubrificanti tramite il processo di estrazione al solvente.

È inoltre ben noto l'ottenimento di miscele di idrocarburi costituite essenzialmente da n-paraffine, in cui una frazione rilevante ha un punto di ebollizione superiore a 370 °C, mediante sintesi catalitica, da miscele di idrogeno e

113

ossido di carbonio (gas di sintesi), nei processi cosiddetti di Fischer-Tropsch, dal nome degli inventori della prima sintesi di questo tipo negli anni '30.

E' noto che la sintesi Fischer-Tropsch (FT) porta alla formazione di prodotti costituiti da n-paraffine (>90%), oltre a percentuali inferiori di alcoli e olefine, caratterizzate da ampio intervallo di pesi molecolari. Tali prodotti sono normalmente in forma solida o semisolida (cere) a temperatura ambiente. Una caratteristica del processo FT è l'impossibilità di sintetizzare un prodotto con una ristretta distribuzione di pesi molecolari. Inoltre data la natura chimica dei prodotti le caratteristiche a freddo del taglio distillati medi sono pessime.

Per i motivi sopra esposti, si rende quindi necessario sottoporre dette miscele idrocarburiche, e specialmente le cere FT, a trattamenti degradativi e/o rigradativi per l'ottenimento di prodotti di maggior interesse, come carburanti, lubrificanti, solventi e altri prodotti derivati, aventi migliori caratteristiche. Al momento il miglioramento degli aspetti sopra esposti è ottenuto sottoponendo le cere a processi più o meno complessi di riduzione della lunghezza di catena in presenza di idrogeno (usualmente identificati con il termine inglese hydrocracking) e di idroisomerizzazione.

Il kerosene e gasolio prodotti tramite hydrocracking delle cere FT esibiscono caratteristiche eccellenti sia per le specifiche richieste come carburante sia per il loro basso impatto ambientale. Infatti l'assenza di eteroatomi quali zolfo e di strutture aromatiche porta ad una drastica riduzione delle emissioni inquinanti quali particolato e NOx .

Al contempo, per la produzione degli oli lubrificanti sono stati sviluppati altri catalizzatori di hydrocracking e/o isomerizzazione con prestazioni ottimali in termini di composizione e grado di isomerizzazione delle basi lubrificanti ottenute

213

a partire da cariche n-paraffiniche. Questi processi di hydrocracking vengono realizzati in presenza di un catalizzatore bifunzionale, contenente un metallo con attività idro-deidrogenante supportato su un solido inorganico normalmente costituito da un ossido o un silicato con caratteristiche acide.

Tipicamente, catalizzatori di "hydrocracking" comprendono metalli dei gruppi da 6 a 10 della tavola periodica degli elementi (nella forma approvata dalla IUPAC e pubblicata dalla "CRC Press Inc." nel 1989, cui si farà sempre riferimento nel seguito), specialmente nichel, cobalto, molibdeno, tungsteno o metalli nobili quali palladio o platino. Mentre i primi sono più adatti per processare miscele di idrocarburi con contenuti di zolfo relativamente elevati, i metalli nobili sono più attivi, ma sono avvelenati dallo zolfo e richiedono una alimentazione che ne sia essenzialmente priva.

Supporti normalmente utilizzabili allo scopo sono vari tipi di zeoliti ( $\beta$ , Y),  $X-Al_2O_3$  (dove X può essere Cl o F), silico-allumine, queste ultime amorfe o con vario gradi di cristallinità o miscele di zeoliti cristalline e ossidi amorfi. Una trattazione molto ampia dei diversi catalizzatori, delle specifiche caratteristiche e dei diversi processi di «hydrocracking» su di essi basati è riportata, tra le tante disponibili in letteratura, nella pubblicazione di J. Scherzer e A.J. Gruia "Hydrocracking Science and Technology", Marcel Dekker, Inc. Editore (1996).

È altresì ben noto che i suddetti processi di isomerizzazione e hydrocracking vengono condotti in condizioni in cui la conversione per passaggio della frazione altobollente raramente supera il 90%, e usualmente è mantenuta al di sotto dell'80%, specialmente allo scopo di ridurre la produzione di frazioni leggere di scarso valore. La frazione non convertita può essere riciclata al reattore di hydrocracking, oppure è separata e utilizzata per produrre basi lubrificanti. In tal

113

caso è tuttavia necessario sottoporre il residuo altobollente ad altri trattamenti (isomerizzazione e/o dewaxing) il cui scopo è quello di trasformare o separare la frazione cerosa ivi contenuta.

Uno dei problemi di maggiore rilevanza nel processo di hydrocracking di miscele di paraffine lineari è costituito dalla difficoltà di ottenere dallo stesso processo, contemporaneamente dei distillati medi con buone proprietà a freddo e una frazione 360+ °C con le caratteristiche adatte, in termini di peso molecolare medio e grado di isomerizzazione, per la produzione di basi per oli lubrificanti. Qualora venga sottoposto a hydrocracking un taglio 150+ °C, con i sistemi catalitici attualmente in uso si osserva che se la reazione viene condotta in modo tale da ottenere dei distillati medi con buone caratteristiche a freddo, il residuo 360+ °C ha un peso molecolare troppo basso e conseguentemente la base lubrificante che si ottiene presenta una bassa viscosità. Diversamente, quando la reazione viene condotta in modo tale da ottenere un taglio 360+ °C con un peso molecolare medio sufficientemente elevato, le rese in base lube sono comunque basse per la presenza di una quantità ancora elevata di paraffine lineari che impone un successivo stadio di "dewaxing", e inoltre, le caratteristiche a freddo dei distillati medi non sono soddisfacenti.

Una soluzione dei suddetti problemi nel loro insieme non sembrava finora essere alla portata dei processi e dei catalizzatori della tecnica nota. Anche l'utilizzo, come supporto di catalizzatore, di certe particolari silicoallumine amorfe micro-meso porose, come descritto nella domanda di brevetto europeo EP-A 1.101.813, benché capace di fornire un ottimale equilibrio tra gasolio e kerosene nella frazione dei distillati medi, non permette apparentemente di produrre anche una frazione di base lubrificante con caratteristiche ottimali, tale da essere utilizzata

senza particolari ulteriori trattamenti.

È stato ora trovato, non senza sorpresa, che certe silico-allumine amorfe a basso contenuto di alluminio, contenenti determinate quantità di fosforo legato alla matrice ossidica, sono vantaggiosamente adatte come supporto attivo in combinazione con uno o più metalli con funzione idro-deidrogenante, per la preparazione di un catalizzatore per processi di raffinazione, come l'idrotrattamento di idrocarburi, specialmente se di origine sintetica, per la produzione di combustibili e basi lubrificanti.

Forma pertanto un primo oggetto della presente invenzione un processo per la preparazione di distillati medi e basi lubrificanti a partire da una alimentazione comprendente una miscela di idrocarburi prevalentemente paraffinici ottenuti mediante un processo di sintesi da idrogeno e monossido di carbonio, costituita per almeno il 30%, preferibilmente almeno il 50%, da una frazione altobollente avente una temperatura di distillazione superiore a  $360^{\circ}\text{C}$ , comprendente:

- (i) almeno uno stadio di hydrocracking in cui detta miscela di idrocarburi viene fatta reagire con idrogeno ad una temperatura compresa tra  $200$  e  $450^{\circ}\text{C}$  e una pressione tra  $0,5$  e  $15\text{ MPa}$ , in presenza di un catalizzatore, per un tempo sufficiente a convertire almeno il 40 %, preferibilmente da 60 a 95 %, di detta frazione altobollente in una frazione di idrocarburi distillabili a temperatura inferiore a  $360^{\circ}\text{C}$ ;
  - (ii) uno stadio di distillazione del prodotto dello stadio (i) per la separazione di almeno una frazione di distillato medio e almeno un residuo con punto di ebollizione maggiore di  $340^{\circ}\text{C}$ , utilizzato almeno in parte per la preparazione di una base lubrificante;
- caratterizzato dal fatto che il catalizzatore in detto stadio di hydrocracking (i)



comprende un catalizzatore solido supportato comprendente:

- (A) un supporto a carattere acido costituito da un solido poroso cataliticamente attivo, comprendente silicio, alluminio, fosforo e ossigeno legati tra loro in modo tale da formare un ossido misto amorfo costituente una unica fase, caratterizzato da un rapporto atomico Si/Al compreso tra 15 e 250, un rapporto P/Al di almeno 0,1, ma inferiore a 5, preferibilmente compreso tra 0,3 e 3,5, un volume totale dei pori compreso tra 0,5 e 2,0 ml/g, un diametro medio dei pori compreso tra 3 nm e 40 nm e una area superficiale specifica tra 200 e 1000 m<sup>2</sup>/g, preferibilmente tra 300 e 900 m<sup>2</sup>/g;
- (B) almeno un metallo con attività idro-deidrogenante scelto nei gruppi da 6 a 10 della tavola periodica degli elementi, disperso su detto supporto (A) in una quantità compresa nell'intervallo da 0,05 a 5 % in peso rispetto al peso totale del catalizzatore.

Altri oggetti della presente invenzione risulteranno evidenti nella successiva descrizione e dalle rivendicazioni.

Allo scopo di rendere più chiara la descrizione e le rivendicazioni della presente domanda e precisarne la relativa portata, il significato di alcuni termini ivi utilizzati è di seguito così definito:

- il termine amorfo come qui utilizzato con riferimento al supporto poroso del catalizzatore della presente invenzione e alle sue composizioni e usi, indica una sostanziale assenza di segnali di scattering di raggi X a basso angolo, secondo l'usuale tecnica di misurazione più avanti descritta;
- con "temperatura di distillazione" riferito ad una miscela di idrocarburi si intende, a meno di diversa specificazione, la temperatura o l'intervallo di temperature di testa di un tipica colonna di rettifica da cui tale miscela viene

B

raccolta, alla pressione normale (0,1009 MPa );

- le definizioni degli intervalli comprendono sempre gli estremi, a meno di diversa specificazione, tuttavia il termine "intervallo compreso" tra due dati estremi si riferisce ad un qualsiasi intervallo tra gli estremi detti;
- il termine "hydrocracking" è qui utilizzato con il significato generale di trattamento catalitico ad alta temperatura di una miscela idrocarburica, preferibilmente comprendente una frazione con punto di ebollizione maggiore di 350°C, in presenza di idrogeno, con ottenimento di una miscela con punto di ebollizione inferiore; il trattamento di hydrocracking comprende usualmente anche i cosiddetti trattamenti di idroisomerizzazione, nella misura in cui si ottiene un prodotto isomerizzato con temperatura di ebollizione inferiore alla miscela di alimentazione;
- i termini "kerosene" e "gasolio" come di seguito utilizzati, si riferiscono alle due frazioni di idrocarburi costituenti il cosiddetto distillato medio, aventi una temperatura di distillazione compresa tra 140 e 280 °C e tra 240 e 380 °C rispettivamente.

Nella sua forma più generale, il supporto acido (A) del catalizzatore solido in accordo con la presente invenzione comprende essenzialmente una fase omogenea amorfa di ossido misto di silicio, alluminio e fosforo, in cui il fosforo è nello stato di massima ossidazione (+5) ed è prevalentemente legato alla matrice degli altri ossidi mediante legami P-O-Al, come determinabile mediante analisi spettroscopica  $^{27}\text{Al-NMR}$  e  $^{31}\text{P-NMR}$ . Esso presenta una area superficiale molto elevata (determinata con il metodo BET), preferibilmente compresa tra 300 e 900  $\text{m}^2/\text{g}$ , più preferibilmente tra 400 e 800  $\text{m}^2/\text{g}$ , e una dimensione dei pori nell'intervallo dei mesopori, preferibilmente con un diametro medio (determinato

con il metodo DFT) compreso tra 5 e 30 nm, più preferibilmente tra 6 e 25 nm. La porosità (volume totale dei pori in ml/g) è molto elevata e può essere regolata, entro certi limiti, mediante i tempi, le temperature e gli altri parametri di lavorazione nel corso della formazione del gel nel processo di preparazione del detto supporto. Preferibilmente la porosità del supporto amorfo è compresa tra 0,7 e 1,7 ml/g.

Morfologicamente, il solido amorfo cataliticamente attivo della presente invenzione comprende una rete non ordinata di pori con una distribuzione essenzialmente monomodale delle dimensioni in un intervallo relativamente largo. Preferibilmente la differenza delle dimensioni dei pori tra il 10% e il 90% nella curva di distribuzione è compresa in un intervallo di diametri tra 2 e 40 nm, preferibilmente tra 5 e 30 nm. Gli ossidi che compongono la matrice sono a loro volta disposti disordinatamente in un reticolo polimerico tridimensionale, senza formare strutture cristalline rilevabili ai raggi X.

Detto supporto acido amorfo è prevalentemente costituito da ossido di silicio, ed è caratterizzato dalla presenza di quantità determinate di Al e omogeneamente legati e distribuiti nella matrice di ossido, in modo che il rapporto P/Al sia inferiore a 5 ed almeno uguale a 0,1. Per valori del rapporto P/Al di 5 o superiori si osserva un sostanziale collasso della struttura porosa con notevole decremento delle proprietà catalitiche e di supporto; per valori di P/Al inferiori a 0,1 non sono stati osservati sostanziali progressi rispetto ad una tradizionale matrice di silice e allumina amorfa con analoga composizione. Risultati più vantaggiosi sono stati ottenuti quando il rapporto P/Al è compreso tra 0,3 e 3,5, e particolarmente nell'intervallo da 0,5 a 2,5.

Una delle caratteristiche essenziali del catalizzatore della presente invenzione è la selezione nel supporto (A) del contenuto di alluminio in un



intervallo ristretto e quantitativamente limitato, che determina a sua volta l'intervallo di contenuto di fosforo. Il rapporto atomico Si/Al è preferibilmente compreso tra 20 e 200, più preferibilmente tra 25 e 150.

Detto supporto amorfo, può anche includere, all'occorrenza, minori quantità di altri componenti, in miscela o dispersi nella matrice di ossido, in particolare altri composti metallici, specialmente ossidi, diversi da quelli costituenti il componente (B), adatti ad impartire particolari caratteristiche o funzioni catalitiche. Tali componenti aggiuntivi non costituiscono generalmente più del 20% in peso del solido amorfo, preferibilmente fino al 10% in peso. In particolare, il supporto del catalizzatore della presente invenzione può contenere in miscela ossidi di fosforo o fosfati non legati alla matrice di silice e allumina amorfa. Altri ossidi che possono essere presenti sono quelli di certi metalli di transizione, particolarmente scelti tra Ti, Zr, V, Zn, Ga e Sn, mentre i metalli alcalini o alcalinoterrosi sono preferibilmente assenti o presenti solo in tracce. Detti metalli possono vantaggiosamente impartire al solido amorfo della presente invenzione migliorate proprietà meccaniche e ulteriori funzioni catalitiche, come quella di ossidazione, desiderabili per certi processi industriali.

Detto supporto amorfo può essere preparato adattando alcuni tipici metodi sol-gel per la preparazione di silico-allumina amorfa micro- o meso-porosa, mediante l'aggiunta di una opportuna quantità di un adatto composto del fosforo in uno qualsiasi degli stadi antecedenti la calcinazione, preferibilmente prima o durante la formazione del gel. Il composto di fosforo è preferibilmente scelto tra i composti ossigenati, organici o inorganici, capaci di formare ossido di fosforo o un gruppo fosfato dopo il trattamento termico ossidante atto ad essiccare e calcinare il gel, più preferibilmente tali da non introdurre tracce di metalli non desiderati nella

14'

matrice di ossido poroso ottenuta dopo calcinazione.

Metodi sol-gel per la preparazione di silico-allumine amorfe adattabili allo scopo sono riportati, ad esempio, nelle domande di brevetto europeo EP-A 160.145, EP-A 340.868 e EP-A 659.478 o nella pubblicazione "Journal of Catalysis, Vol. 60 (1969), pagg. 156-166, il cui contenuto è qui incorporato come riferimento, senza con ciò limitare a detti metodi la portata della presente invenzione.

Un vantaggioso metodo di preparazione di detto supporto amorfo attivo (A) comprende, in un primo stadio, la preparazione di una miscela comprendente un tetraalchil ammonio idrossido, un composto di alluminio e un composto del silicio idrolizzabili ai corrispondenti ossidi idrati, un composto ossigenato del fosforo e una sufficiente quantità di acqua per solubilizzare e idrolizzare detti composti, in cui detto tetraalchil ammonio idrossido comprende da 1 a 10 atomi di carbonio in ciascun residuo alchilico, detto composto idrolizzabile dell'alluminio è preferibilmente un alluminio trialcossido comprendente da 1 a 10 atomi di carbonio in ciascun residuo alcossido, detto composto idrolizzabile del silicio è un silicato di almeno un residuo idrocarburo, preferibilmente un tetraalchilortosilicato, comprendente da 1 a 10 atomi di carbonio per ciascun residuo alchilico, e detto composto ossigenato del fosforo è un sale o un estere fosfatico o fosfonico o il corrispondente acido, preferibilmente un sale di ammonio o un estere fosfatico o fosfonico in cui ciascun residuo alchilico comprende da 1 a 10 atomi di carbonio.

La miscela acquosa dei suddetti composti viene fatta quindi idrolizzare e gelificare in un secondo stadio, per riscaldamento in ambiente alcalino, preferibilmente a pH maggiore di 10, sia a riflusso o in recipiente chiuso, alla temperatura normale di ebollizione o superiore, sia in recipiente aperto al di sotto di tale temperatura, in modo che non vi sia essenzialmente alcun scambio di

materia con l'esterno. Successivamente il gel così prodotto viene sottoposto ad un terzo stadio di essiccamento e calcinazione.

La miscela acquosa in detto primo stadio può essere formata in acqua o in una miscela di acqua e un composto organico ossigenato solubile, preferibilmente un alcool avente da 1 a 10 atomi di carbonio, in quantità fino a 1/1 in moli rispetto all'acqua. Più preferibilmente il composto ossigenato è un alcool avente da 2 a 5 atomi di carbonio. Nel corso dell'idrolisi, una ulteriore quantità di alcool si libera nel solvente acquoso.

Il tetraalchil ammonio idrossido utile per gli scopi della presente invenzione viene scelto ad esempio tra tetraetil-, propil-, isopropil-, butil-, isobutil-, terbutil-, e pentil-ammonio idrossido e tra questi sono preferiti tetrapropil-, tetraisopropil- e tetrabutyl ammonio idrossido. L'alluminio trialossido viene scelto, ad esempio, tra alluminio trietossido, propossido, isopropossido, butossido, isobutossido e terbutossido e tra questi sono preferiti l'alluminio tripropossido e triisopropossido. Il tetraalchil ortosilicato è scelto ad esempio tra tetrametil-, tetraetil-, propil-, isopropil-, butil-, isobutil-, terbutil-, e pentil-ortosilicato e tra questi è preferito il tetraetil ortosilicato.

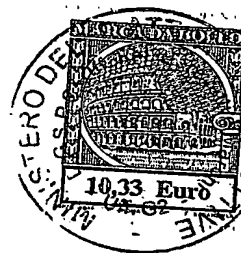
Il composto ossigenato del fosforo è scelto preferibilmente tra i composti organici o inorganici solubili nella miscela di reazione, comprendenti un gruppo fosfato, fosfito o fosfonico. Secondo un aspetto applicativo della presente invenzione, il composto di fosforo può anche essere formato in situ nella miscela di reazione, oppure può essere aggiunto a tale miscela in forma di soluzione in un opportuno solvente, preferibilmente un alcool o acqua. Tipici composti del fosforo adatti allo scopo sono, ad esempio, acido fosforico, acido fosforoso, fosfato di ammonio, fosfati di ammonio quaternario con ammine organiche aventi da 1 a 5

atomi di carbonio per ciascun residuo legato all'atomo di azoto, fosfiti e fosfati organici di alcoli aventi da 1 a 10, preferibilmente da 1 a 5 atomi di carbonio, fosfati acidi di ammonio o di ammonio quaternario, alchilfosfonati o alchilfosfinati di residui alchilici aventi da 1 a 10, preferibilmente da 1 a 5, atomi di carbonio.

Composti del fosforo particolarmente preferiti sono il fosfato di ammonio il fosfato acido di ammonio e i corrispondenti fosfati quaternari con ammine organiche aventi da 1 a 4 atomi di carbonio per residuo, specialmente in forma di soluzione preparata per aggiunta in acqua di acido fosforico e la corrispondente quantità stechiometrica di ammoniaca o ammina.

Nella preparazione della miscela acquosa di detto primo stadio, l'ordine di aggiunta dei diversi reagenti non è particolarmente critico. Il composto di fosforo può essere aggiunto o formato in situ inizialmente, insieme con l'aggiunta del tetraalchilammonio idrossido, regolando le quantità in modo da rispettare i desiderati rapporti finali tra atomi e componenti, oppure può essere aggiunto successivamente all'introduzione dei composti di Si e Al. La miscela viene preparata a temperatura ambiente o di poco superiore, preferibilmente tra 30 e 80 °C. Benché sia preferibile che la miscela così formata sia costituita da una soluzione limpida, certi composti, come ad esempio l'alcoossido di alluminio, possono rimanere parzialmente indisciolti, ma vengono completamente solubilizzati nella fase di riscaldamento e idrolisi dello stadio successivo. In certi casi può essere necessario un tempo fino a cinque ore sotto agitazione per ottenere una soluzione.

In una forma preferita del procedimento di preparazione del detto solido amorfo della presente invenzione, viene dapprima preparata una soluzione acquosa contenente il tetraalchil ammonio idrossido e l'alluminio trialcoossido, operando ad



una temperatura sufficiente a garantire una efficace solubilizzazione del composto di alluminio, preferibilmente tra 40 e 80 °C. A detta soluzione acquosa viene aggiunto il tetraalchil ortosilicato e il composto di fosforo. Se necessario, il pH viene regolato ad un valore maggiore di 10, preferibilmente tra 11 e 12. Tale miscela viene portata ad una temperatura idonea all'innesco della reazione di idrolisi. Detta temperatura è funzione della composizione della miscela di reazione (usualmente fra 60 e 120°C). La reazione di idrolisi è esotermica e quindi garantisce l'autosostentamento, una volta avvenuto l'innesco. Le quantità dei costituenti la miscela saranno inoltre tali da rispettare i rapporti atomici tra gli elementi che si desidera ottenere al termine della preparazione nel solido cataliticamente attivo; convenientemente si utilizzano i seguenti rapporti atomici o molari: Si/Al da 10/1 a 250/1, (tetraalchil ammonio idrossido)/Si da 0,05/1 a 0,2/1, H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> da 5/1 a 40/1, P/Al da 0,1 a 5,0. I valori preferiti per questi rapporti sono: Si/Al da 30/1 a 150/1, tetraalchil ammonio idrossido/SiO<sub>2</sub> da 0,05/1 a 0,2/1, P/Al da 0,5 a 3,5, e H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> da 10/1 a 25/1.

L'idrolisi dei reagenti e la loro gelificazione viene effettuata preferibilmente operando ad una temperatura pari o superiore alla temperatura di ebollizione, alla pressione atmosferica, di qualsiasi alcool che si sviluppa quale sottoprodotto di detta reazione di idrolisi, senza eliminazione o senza sostanziale eliminazione di detti alcoli dall'ambiente di reazione. Risulta pertanto critica la temperatura di idrolisi e di gelificazione, che sarà convenientemente mantenuta a valori superiori a circa 65°C fino a circa 110°C. Inoltre allo scopo di mantenere l'alcool sviluppato nell'ambiente di reazione, si potrà operare in autoclave alla pressione autogena del sistema alla temperatura prescelta (normalmente dell'ordine di 0,11-0,15 MPa assoluti), oppure si potrà operare alla pressione atmosferica in un reattore munito di



13

un condensatore a ricadere.

Secondo una forma particolare di attuazione del procedimento, l'idrolisi e la gelificazione sono condotte in presenza di una quantità di alcool superiore a quella che si sviluppa quale sottoprodotto. A questo scopo viene aggiunto un alcool libero, e preferibilmente etanolo, alla miscela di reazione, in quantità fino ad un massimo del rapporto molare tra alcool aggiunto e  $\text{SiO}_2$  di 8/1.

I tempi necessari per il completamento dell'idrolisi e della gelificazione, nelle condizioni sopra indicate, variano usualmente da 10 minuti a 3 ore e sono preferibilmente dell'ordine di 1-2 ore.

E' stato inoltre trovato utile sottoporre il gel così formato ad un invecchiamento, mantenendo la miscela di reazione in presenza dell'alcool ed in condizioni ambientali di temperatura per un periodo dell'ordine di 1-24 ore.

Il gel viene infine privato dell'alcool ed essiccato operando secondo la tecnica nota, in modo da evitare la fratturazione del solido e mantenendo sostanzialmente inalterata la struttura dei pori. Si opera generalmente a pressione ridotta, usualmente da 1 a 20 kPa e preferibilmente da 3 a 6 kPa, e ad una temperatura da 50 a 120°C preferibilmente da 100 a 110 °C. Secondo una metodologia preferita, l'essiccamento viene effettuato operando con un gradiente (o rampa) di temperature (crescenti) e pressioni (decrescenti) nei suddetti intervalli in modo da far evaporare il solvente gradualmente. Il gel essiccato viene infine sottoposto a calcinazione in atmosfera ossidante (normalmente in aria), ad una temperatura da 500 a 700°C per un periodo di 4-20 ore e preferibilmente a 500-600°C per 6-10 ore, anche in tal caso operando più preferibilmente con un opportuno gradiente di temperatura.

Il supporto amorfo a base di silicio, alluminio e fosforo così ottenuto

presenta una composizione corrispondente a quella dei reagenti impiegati, tenuto conto che le rese di reazione sono praticamente complete. Pertanto il rapporto atomico Si/Al varia da 15/1 a 250/1 nel caso preferito, e più preferibilmente da 20/1 a 150/1, in particolare intorno a 100/1. Questo supporto risulta sostanzialmente amorfo, quando sottoposto ad analisi mediante diffrazione di raggi X da polveri, ha un'area superficiale di almeno 200 m<sup>2</sup>/g e normalmente nell'intervallo di 300-900 m<sup>2</sup>/g ed un volume dei pori compreso tra 0,5 - 2,0 cm<sup>3</sup>/g, preferibilmente tra 0,6 e 1,8 cm<sup>3</sup>/g.

Secondo quanto noto nell'arte della catalisi eterogenea, il suddetto supporto amorfo (A) del catalizzatore della presente invenzione può vantaggiosamente essere miscelato e lavorato con altri componenti inerti, quali, ad esempio, pseudo-bohemite, che per calcinazione diventa  $\gamma$ -allumina, atti ad impartire migliori proprietà meccaniche e morfologiche, desiderabili nell'utilizzo industriale dello stesso, specialmente per migliorare la consistenza e stabilità dei granuli nei letti catalitici, così aumentando la durezza e ridurre la quantità di residui di catalizzatore nel prodotto ottenuto. L'incorporazione di detto componente inerte, detto comunemente anche "legante", nel supporto del catalizzatore può essere effettuata sia per aggiunta al supporto amorfo (A) allo stadio di gel o successivamente all'essiccamento o alla calcinazione, sia per aggiunta al catalizzatore preformato comprendente il metallo (B). L'aggiunta al supporto è comunque preferita per gli scopi della presente invenzione.

Pertanto, in accordo con un particolare aspetto della presente invenzione, detto supporto (A) può, all'occorrenza, formare una composizione in miscela con una adatta quantità di un legante costituito da un solido inorganico inerte, generalmente aggiunto allo scopo di migliorarne le proprietà meccaniche, come, ad

123

esempio, silice, allumina, argilla, ossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) o di zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ), ossido di boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), o miscele dei detti. Infatti, è generalmente preferibile per le sue applicazioni industriali, che il detto solido sia utilizzato in forma granulare piuttosto che in polvere, e che abbia una distribuzione granulometrica relativamente ristretta. Inoltre, è opportuno che esso sia dotato di sufficiente resistenza meccanica alla compressione e all'urto per evitarne la progressiva frantumazione in corso d'uso, a causa dello stress fluidodinamico e vibrazionale impartito dai fluidi di processo.

Possibili leganti possono essere tutti quelli notoriamente adatti allo scopo, sia naturali che sintetici, preferibilmente la silice e l'allumina, e particolarmente l'allumina in tutte le sue forme conosciute, ad esempio la gamma-allumina.

Detto solido amorfo rinforzato in accordo con la presente invenzione può essere ottenuto mediante una qualsiasi delle metodologie di mescolamento, estrusione e granulazione (pellettizing) di materiali solidi in miscela, ad esempio, secondo le metodologie descritte nelle domande di brevetto europeo EP-A 550.922 e EP-A 665.055, quest'ultima preferita, entrambe a nome della Richiedente, il cui contenuto è qui incorporato come riferimento.



In particolare, secondo una metodologia preferita, il gel ottenuto dall'idrolisi e gelificazione della miscela acquosa di alcossido di Al, tetraalchil silicato e composto ossigenato del fosforo, preparata come sopra descritto, viene mescolato, prima dello stadio di calcinazione (iii), con la desiderata quantità di legante inorganico, basato sul peso secco, usualmente con un rapporto ponderale tra legante e gel (umido) nell'intervallo tra 0,05 e 0,5. Preferibilmente, viene anche aggiunto un agente plastificante scelto tra quelli notoriamente adatti allo scopo, ad esempio metilcellulosa, stearina, glicerolo, più preferibilmente metilcellulosa, per

favorire la formazione di un impasto omogeneo e facilmente lavorabile. Detto plastificante viene generalmente aggiunto in quantità da 5 a 20 g per 100 g di legante.

Viene quindi aggiunto un adatto composto acidificante scelto tra gli acidi organici, quali acido acetico o anidride acetica, acido ossalico, o inorganici, quali acido cloridrico o acido fosforico, in una quantità preferibilmente da 0,5 a 8 g per 100 g di legante. L'acido acetico è particolarmente preferito.

La miscela così ottenuta viene omogeneizzata per mescolamento e riscaldamento ad una temperatura tra 40 e 90 °C, con parziale evaporazione del solvente, fino ad ottenere una pasta, e quindi estrusa mediante una adatta apparecchiatura. L'estruso viene tagliato in granuli cilindrici, preferibilmente delle dimensioni di 2-10 mm di lunghezza e 0,5-4,0 mm di diametro. Secondo una forma alternativa, la suddetta pasta omogenea può anche essere seccata in un adatto granulatore, in modo da ottenere granuli delle desiderate dimensioni.

I granuli così ottenuti vengono sottoposti ad un progressivo riscaldamento per eliminare le residue quantità di solvente ed infine calcinati in atmosfera ossidante, generalmente in corrente d'aria, ad una temperatura compresa tra 400 e 600°C, per 4-20, preferibilmente 6-12, ore.

Si ottiene in tal modo un solido acido granulare avente le desiderate proprietà catalitiche e meccaniche contenente una quantità da 1 a 70 % in peso, preferibilmente da 20 a 50 % in peso, di detto legante inorganico inerte, e il rimanente costituito dal supporto amorfo (A) come precedentemente definito. Preferibilmente, il solido granulare è in forma di cilindretti (pellets) della dimensione intorno a 2-5 mm di diametro e 2-10 mm di lunghezza.

Sia la porosità sia l'area superficiale del prodotto estruso assumono

18

usualmente valori mediati rispetto ai valori dei singoli componenti in miscela, secondo le regole della composizione lineare.

Il supporto amorfo cataliticamente attivo della presente invenzione, sia come tale che in miscela con altri materiali inerti, ha caratteristiche acide. Esso è contraddistinto dalla vantaggiosa combinazione di un diametro dei pori e un'area superficiale che sono entrambi relativamente elevati. In accordo con gli studi condotti dalla Titolare, tale combinazione favorisce una selettività e orientamento della catalisi particolarmente desiderabile nei processi di idrotrattamento degli idrocarburi, e delle paraffine in particolare, ad esempio nei processi di trasformazione di frazioni idrocarburiche quali "hydrocracking", idroisomerizzazione e "dewaxing", con attività e selettività migliorate rispetto ai tradizionali gel di silice-allumina amorfa, particolarmente quando si desidera ottenere una gamma di prodotti dal kerosene alle basi lubrificanti, riducendo quanto più possibile l'impiego di stadi di "dewaxing" separati o successivi a quello di "hydrocracking".

In accordo con la presente invenzione, il metallo del componente (B) del catalizzatore è scelto tra quelli aventi attività idro-deidrogenante in presenza di miscele idrogeno/idrocarburi nelle adatte condizioni di processo. Metalli specialmente adatti allo scopo possono essere scelti tra quelli dei gruppi da 6 a 10 della tavola periodica. Di particolare interesse sono le combinazioni del nichel con il molibdeno, il tungsteno e il cobalto nonché i metalli nobili platino, palladio o loro miscele, e preferibilmente platino e palladio, più preferibilmente platino. Combinazioni dei metalli del gruppo 6, specialmente tungsteno o molibdeno, con i metalli del gruppo 9, specialmente nichel e cobalto, sono particolarmente adatte, come noto per altri catalizzatori dell'arte, adatti a processare idrocarburi, per

B

miscele contenenti quantità non trascurabili di zolfo.

Secondo la presente invenzione, il detto catalizzatore può essere preparato con un metodo che comprende il contatto, nelle opportune condizioni, di detto supporto attivo (A) con un adatto composto di detto metallo (B). Convenientemente, il metallo viene distribuito il più uniformemente possibile sulla superficie porosa del supporto, in modo da rendere massima la superficie catalitica effettivamente attiva. A tale scopo sono utilizzabili diverse note metodologie, come quelle descritte ad esempio nella domanda di brevetto europeo EP-A 582.347, il cui contenuto è qui incorporato come riferimento. In particolare, secondo la metodologia per impregnazione, il supporto amorfo (A), come tale o preferibilmente estruso, viene posto in contatto con una soluzione acquosa e/o alcolica di un composto solubile del metallo desiderato per un periodo sufficiente a rendere omogenea la distribuzione del metallo nel solido. Questo normalmente richiede da alcuni minuti ad alcune ore, preferibilmente sotto agitazione. Sali solubili adatti allo scopo sono, ad esempio,  $H_2PtF_6$ ,  $H_2PtCl_6$ ,  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ ,  $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$  e gli analoghi sali del palladio; miscele di sali anche di metalli diversi sono ugualmente comprese nella portata dell'invenzione. Si utilizza convenientemente la minima quantità di liquido acquoso (di solito acqua o una miscela acquosa con un secondo liquido inerte o con un acido in quantità inferiore al 50% in peso) sufficiente a solubilizzare il sale e impregnare uniformemente il detto supporto, preferibilmente con un rapporto in peso soluzione/solido compreso tra 1 e 3. La quantità di metallo viene scelta in base alla concentrazione dello stesso che si desidera ottenere nel catalizzatore, dato che tutto il metallo viene fissato sul supporto.

Al termine dell'impregnazione, la soluzione viene fatta evaporare e il solido

113

ottenuto viene seccato e calcinato in atmosfera inerte o riducente, nelle condizioni di temperatura e tempi analoghi a quelli visti in precedenza per la calcinazione del solido amorfo o dell'estruso.

Una metodologia alternativa all'impregnazione è quella per scambio ionico. In accordo con quest'ultima, il solido amorfo di silice/allumina/fosfato viene posto in contatto con una soluzione acquosa di un sale del metallo come nel caso precedente, ma la deposizione avviene per scambio in condizioni rese basiche (pH tra 8,5 e 11) per aggiunta di una sufficiente quantità di un composto alcalino, di solito un idrossido di ammonio. Il solido sospeso viene quindi separato dal liquido mediante filtrazione o decantazione e essiccato e calcinato come detto in precedenza.

Secondo una ulteriore alternativa, il sale del metallo (B) può essere incluso nel supporto cataliticamente attivo nello stadio di preparazione del gel, ad esempio prima dell'idrolisi per la formazione del gel umido, o prima della calcinazione dello stesso.

Al termine si ottiene un catalizzatore per l'idrotrattamento di idrocarburi in accordo con la presente invenzione, in cui il metallo M è disperso uniformemente in quantità variabili da 0,05 a 5% in peso, preferibilmente da 0,1 a 2%, più preferibilmente da 0,2 a 1% in peso rispetto al peso totale del catalizzatore, specialmente se il metallo è scelto tra Pt e Pd.

Un tipico metodo di preparazione di un catalizzatore in forma estrusa comprendente come supporto il solido attivo della presente invenzione comprende i seguenti stadi:

(a) viene preparata la soluzione dei componenti idrolizzabili e del fosfato di ammonio come precedentemente descritto, nelle quantità adatte ad ottenere la



- 12
- composizione finalmente desiderata;
- (b) viene riscaldata la suddetta soluzione a 60-70° C per provocarne l'idrolisi e la gelificazione ed ottenere una miscela gel con viscosità compresa tra 0.01 e 100 Pa • sec;
  - (c) alla suddetta miscela gel si aggiunge prima un legante appartenente alla classe delle bohemiti o delle pseudobohemiti, in rapporto ponderale con essa compreso tra 0,05 e 0,5, quindi metilcellulosa come plastificante in quantità compresa tra 10 e 20 g per 100 g di detto legante; e infine un acido minerale od organico in quantità compresa tra 0,5 e 8,0 g per 100 g di detto legante;
  - (d) si riscalda sotto mescolamento ad una temperatura compresa tra 40° e 90°C la miscela ottenuta al punto (c) fino all'ottenimento di una pasta omogenea che viene sottoposta ad estrusione e granulazione;
  - (e) si essicca l'estruso ottenuto in (d) e si calcina in atmosfera ossidante.

Si ottiene in tal modo un supporto solido granulare con attività catalitica acida, contenente una quantità da 30 a 70 % in peso di legante inorganico inerte, e il rimanente costituito dal solido attivo poroso di ossido di silicio/alluminio/fosforo avente essenzialmente le stesse caratteristiche di porosità, estensione superficiale e struttura descritte in precedenza per lo stesso solido poroso senza legante. I granuli sono convenientemente in forma di cilindretti (pellets) della dimensione intorno a 2-5 mm di diametro e 2-10 mm di lunghezza.

Lo stadio di supportazione del metallo nobile sul solido attivo granulare viene poi effettuato con le stesse modalità descritte in precedenza.

Prima del suo utilizzo il catalizzatore così ottenuto viene normalmente sottoposto ad una attivazione in atmosfera riducente secondo uno dei noti metodi adatti allo scopo, la quale può anche essere effettuata direttamente nel reattore



11

prescelto per condurre la reazione di hydrocracking. Una tipica metodologia utilizza la procedura qui di seguito descritta:

- 1) 2 ore a temperatura ambiente in flusso di azoto;
- 2) 2 ore a 50 °C in flusso di idrogeno ;
- 3) riscaldamento fino a 310-360 °C con una rampa di 3 °C/min in flusso di idrogeno;
- 4) temperatura costante a 310-360 °C per 3 ore in flusso di idrogeno e raffreddamento a 200 °C.

Nel corso dell'attivazione la pressione nel reattore è mantenuta tra 3,0 e 8,1 MPa (30 e 80 atm).

Con il catalizzatore come sopra illustrato, utilizzato nel processo di hydrocracking di idrocarburi della presente invenzione, è stato sorprendentemente possibile ottenere con eccellente resa la conversione di frazioni paraffiniche pesanti (cere con punto di ebollizione 360+°C) in distillati medi con buone proprietà a freddo e produrre contemporaneamente un residuo ad elevato contenuto, preferibilmente maggiore di 70 % in peso, di base lubrificante dotata di elevato indice di viscosità e adatta viscosità, specialmente per l'utilizzo in motori per autotrazione.

La miscela di idrocarburi alimentata al processo in accordo con la presente invenzione, è costituita preferenzialmente da paraffine sintetiche sostanzialmente lineari, e può comprendere una frazione di distillato medio oltre alla frazione di idrocarburi altobollenti (liquidi e/o solidi a temperatura ambiente). In accordo con il processo secondo la presente invenzione, anche in presenza di una quantità di distillato medio maggiore del 50% nell'alimentazione, la quantità di frazione bassobollente (< 150°C, nafta e volatili) prodotta è normalmente molto limitata,

preferibilmente inferiore al 15% anche con conversioni per passaggio tra 80 e 90%.

La miscela di idrocarburi adatta come alimentazione per il processo secondo la presente invenzione può in generale comprendere fino al 20%, preferibilmente fino al 10%, in peso di una frazione organica non paraffinica. In particolare, essa ha un contenuto ridotto di zolfo, preferibilmente inferiore a 5000 ppm in peso di S, meglio se inferiore a 1000 ppm o addirittura non rintracciabile, e può contenere composti organici ossigenati, quali alcoli, eteri o acidi carbossilici, preferibilmente in quantità inferiore al 5 % in peso.

Per una ottimale realizzazione del processo secondo la presente invenzione, detta miscela di alimentazione dello stadio di hydrocracking è preferibilmente costituita per almeno il 80% da paraffine lineari aventi da 5 a 80, preferibilmente da 15 a 70, ancor più preferibilmente da 20 a 65, atomi di carbonio, e un punto di ebollizione iniziale compreso nell'intervallo tra 45 e 675 °C (per estrapolazione), preferibilmente tra 170 e 630 °C (per estrapolazione).

Secondo un particolare aspetto della presente invenzione, detta alimentazione allo stadio (i) comprende almeno il 30 % in peso, preferibilmente dal 40 al 80 % in peso di una frazione altobollente distillabile a temperatura  $\geq 360^{\circ}\text{C}$ , e fino al 80%, preferibilmente dal 20 al 60% in peso di una frazione di idrocarburi corrispondente al cosiddetto "distillato medio", suddiviso nei tradizionali tagli kerosene e gasolio precedentemente definiti.

Secondo un diverso aspetto preferito della presente invenzione, la miscela di alimentazione ha un punto di ebollizione di almeno 260°C, più preferibilmente di almeno 350°C. Si è trovato che in tali condizioni, specialmente se l'alimentazione è costituita da idrocarburi sostanzialmente lineari, è possibile produrre sia distillati medi sia basi lubrificanti dotate di ottimali caratteristiche e nelle desiderate quantità

10

relative, nei limiti imposti dalla composizione dell'alimentazione iniziale.

Non sono comunque esclusi dalla presente invenzione processi in cui l'alimentazione sia diversa dalle suddette preferite. Le miscele di idrocarburi prevalentemente lineari aventi intervalli di distillazione uguali o superiori a  $260^{\circ}\text{C}$  sono solide o semisolide a temperatura ambiente, e per questo vengono anche comunemente dette cere.

Tipici esempi di adatta alimentazione sono le miscele di idrocarburi sintetici preparati mediante processi che utilizzano miscele di idrogeno e ossido di carbonio (il cosiddetto gas di sintesi) come alimentazione, ad esempio quelle ottenute mediante il processo di Fischer-Tropsch.

Particolarmente queste ultime sono caratterizzate dall'assenza di zolfo e sono preferibilmente costituite per oltre il 70% in peso da paraffine lineari aventi più di 15 atomi di carbonio e un punto di ebollizione superiore a  $260^{\circ}\text{C}$ . Come già accennato, tali miscele sono frequentemente solide o semisolide a temperatura ambiente e sono per questo definite cere. Non tutti i processi di sintesi di Fischer-Tropsch forniscono miscele di paraffine lineari altobollenti. A seconda delle condizioni utilizzate e del catalizzatore, il processo di Fischer-Tropsch può produrre miscele in diversi intervalli di temperatura di distillazione, anche relativamente basse se desiderato. Si è tuttavia trovato più conveniente condurre il processo di sintesi in modo da ottenere prevalentemente miscele altobollenti o cere, le quali possono poi essere opportunamente degradate e frazionate nei tagli di distillazione desiderati. E' altresì noto che la sintesi Fischer-Tropsch dà luogo alla formazione di sottoprodotti costituiti principalmente da olefine e composti ossigenati. Questi ultimi sono essenzialmente alcoli e la loro concentrazione nel caso in cui si usi un catalizzatore di sintesi al cobalto è inferiore al 10% in peso



rispetto al totale.

Lo stadio di hydrocracking del processo in accordo con la presente invenzione può essere generalmente condotto alle temperature e pressioni dei tradizionali processi di questo tipo noti nell'arte. Le temperature sono di solito scelte tra 250 e 450 °C, preferibilmente tra 300 e 370 °C, mentre la pressione è scelta opportunamente tra 0,5 e 15 MPa, preferibilmente tra 1 e 10 MPa, comprendendo anche la pressione di idrogeno.

L'idrogeno viene utilizzato in quantità sufficiente ad effettuare la desiderata conversione nelle condizioni prescelte. Il rapporto di massa tra idrogeno e idrocarburi nell'alimentazione (e la conseguente pressione relativa dello stesso) può essere agevolmente selezionato dal tecnico in dipendenza degli altri parametri essenziali del processo, quali la velocità spaziale, il tempo di contatto, l'attività del catalizzatore e la temperatura, in modo tale che venga raggiunto il desiderato grado di conversione. Solitamente sono ritenuti soddisfacenti per la conduzione del processo rapporti massivi iniziali (idrogeno)/(idrocarburi) compresi tra 0,03 e 0,2, che non sono comunque limitativi della presente invenzione. In tali condizioni, solo una piccola parte dell'idrogeno introdotto inizialmente viene consumato, la parte residua può essere facilmente separata e riciclata con le comuni apparecchiature atte allo scopo. Mentre nel caso più generale non è escluso l'utilizzo di miscele di idrogeno con gas inerti quali, ad esempio, azoto, normalmente viene preferito l'utilizzo di idrogeno essenzialmente puro, che è comunque disponibile commercialmente a basso costo.

La velocità spaziale WHSV (definita come portata massiva in g/h diviso il peso del catalizzatore in grammi), o il tempo di contatto (definito come il reciproco della velocità spaziale:  $1/\text{WHSV}$ ), dei reagenti nelle condizioni della reazione di

B

hydrocracking, vengono generalmente selezionati in funzione delle caratteristiche del reattore e dei parametri di processo in modo da ottenere il desiderato grado di conversione. È importante che il tempo di contatto sia scelto in modo che il grado di conversione  $\alpha$ , calcolato come massa della frazione 360+ °C nella carica meno la massa della frazione 360+ °C nei prodotti, diviso la massa della frazione 360+ °C nella carica [ $\alpha = (360+_{\text{in alim.}} - 360+_{\text{in uscita}}) / (360+_{\text{in alim.}})$ ], sia mantenuto entro i valori oltre i quali divengono significative reazioni indesiderate che pregiudicano l'ottenimento dei desiderati livelli di selettività a distillato medio e base lubrificante, ad esempio producendo un eccesso di prodotti volatili. Vengono generalmente scelti tempi di contatto che permettano conversioni  $\alpha$  della frazione altobollente (360+ °C) comprese tra 60 e 90%, più preferibilmente tra 65 e 80%.

In accordo con una forma tipica di realizzazione del processo della presente invenzione, una miscela di idrocarburi avente le suddette caratteristiche viene preriscaldata ad una temperatura tra 90 e 150 °C, e alimentata in continuo previa premiscelazione con l'idrogeno ad un reattore tubolare a letto fisso esercito in modo "down flow". Il reattore è termostato ad una temperatura tra 300 e 360 °C. La pressione del reattore è mantenuta tra 3 e 10 MPa. Il catalizzatore è preventivamente attivato, ad esempio secondo la metodologia tipica riportata in precedenza, e successivamente, di solito dopo una fase di stabilizzazione del catalizzatore (circa 60 -100 ore), si può condurre il processo di hydrocracking.

L'alimentazione è preferibilmente costituita da una miscela altobollente proveniente da un processo di sintesi di tipo Fischer-Tropsch e comprende dal 30 al 100% di cere con punto di distillazione superiore a 360 °C, e fino al 5% di composti ossigenati. Nel caso di una alimentazione contenente alcoli, specialmente se in misura superiore al 5% in peso, è facoltà del tecnico del ramo sottoporre la

HP

stessa ad un trattamento preliminare, precedente lo stadio di hydrocracking del processo secondo la presente invenzione, allo scopo di evitare l'insorgere degli inconvenienti anzidetti. Questo trattamento può consistere, ad esempio, di uno stadio di distillazione che allontani una frazione con temperatura di taglio inferiore a 360 °C, preferibilmente tra 260 e 360 °C, in cui, come noto, sono normalmente concentrati i composti ossigenati, oppure nel sottoporre la miscela di alimentazione ad uno stadio di idrogenazione selettiva in presenza di uno dei noti catalizzatori adatti allo scopo e in condizioni che riducano al minimo la conversione in prodotti con punto di ebollizione inferiore, così da eliminare i gruppi ossigenati (quali -OH, -COOH, etere chetone o estere) e produrre idrocarburi non ossigenati e una piccola quantità di acqua che si può eventualmente allontanare per evaporazione o decantazione.

Secondo detta forma tipica di attuazione, il catalizzatore supportato della presente invenzione viene introdotto nel reattore in forma granulare, preferibilmente come co-estruso con un legante, ad esempio  $\gamma$ -allumina, secondo quanto precedentemente illustrato. Il metallo con attività idro-deidrogenante è preferibilmente palladio o platino, particolarmente platino, specialmente nel caso di una alimentazione ottenuta mediante sintesi di Fischer-Tropsch. Si utilizza convenientemente un letto fisso nel quale viene fatta fluire la miscela reagente. Il tempo di contatto viene selezionato in modo da avere una conversione tra 60 e 80 %. La velocità spaziale è preferibilmente compresa tra 0,4 e 8 h<sup>-1</sup>, più preferibilmente tra 0,5 e 4 h<sup>-1</sup>.

La miscela di reazione in uscita dal reattore viene analizzata in linea mediante una delle note tecniche, ad es. gascromatografia, e inviata a detto stadio (ii) di distillazione/separazione nella parte alta della quale si ottiene il prodotto

distillato medio e in coda il residuo altobollente adatto per la produzione di basi lubrificanti.

La frazione di idrocarburi leggeri (gas e nafta) con temperatura di distillazione inferiore a 150 °C, che si forma normalmente in quantità inferiore al 10% in peso del prodotto ottenuto nello stadio (ii), viene allontanata per distillazione dalla testa della colonna e normalmente destinata ad usi diversi.

In accordo con la presente invenzione, il residuo altobollente è vantaggiosamente formato da una miscela idrocarburica isomerizzata avente un elevato contenuto, preferibilmente maggiore del 80%, più preferibilmente maggiore del 90%, o ancora più preferibilmente essere essenzialmente costituita da base lubrificante con elevato indice di viscosità, basso pour point ed una viscosità a caldo in un intervallo particolarmente desiderabile. In particolare, la base lubrificante ottenibile con il presente processo è dotata delle seguenti caratteristiche preferite:

- pour point: < -18°C
- viscosità @ 100 °C: > 4,0 cSt
- Indice di Viscosità (VI): > 135
- Noack: < 15%



All'occorrenza, in base alla richiesta del mercato, una parte del detto residuo, preferibilmente non più del 90%, più preferibilmente non più del 50% in peso, può inoltre essere vantaggiosamente riciclato allo stadio di hydrocracking per produrre ulteriore distillato medio. In tal caso è anche possibile migliorare il grado di isomerizzazione dosando opportunamente il riciclo, in analogia con la tecnica usuale dei processi di hydrocracking.

Le condizioni operative e le apparecchiature per condurre il processo della

presente invenzione possono essere agevolmente predisposte e ottimizzate dal tecnico medio, sulla base della presente descrizione e dei parametri qui definiti. Un aspetto particolarmente vantaggioso di questo processo è costituito dal fatto che esso può essere condotto nella gran parte dei casi, e specialmente alimentando una miscela di idrocarburi ottenuti da sintesi di Fischer-Tropsch, essenzialmente in un solo stadio reattivo (hydrocracking), usualmente in combinazione con un solo stadio di separazione e riciclo a valle del reattore, ottenendo prodotti di elevato valore commerciale senza necessariamente ricorrere ad altre combinazioni di distillazioni e trasformazioni, salvo un eventuale stadio di blanda deparaffinazione (dewaxing) sul residuo altobollente (ad esempio,  $360^{\circ}\text{C}$ ) e/o separazione della frazione  $550^{\circ}\text{C}$  dal suddetto residuo tramite distillazione sottovuoto al fine di isolare la desiderata base lubrificante.

Numerose ovvie varianti di questo processo possono comunque essere realizzate dal tecnico del ramo senza che ciò comporti alcuna ulteriore attività inventiva.

Nel processo in accordo con la presente invenzione, il catalizzatore solido sopra descritto può essere utilizzato come tale, previa attivazione, nello stadio di hydrocracking del processo secondo la presente invenzione. Tuttavia, come menzionato in precedenza, detto catalizzatore viene preferibilmente rinforzato mediante aggiunta e mescolamento di una adatta quantità di un legante costituito da un solido inorganico inerte, capace di migliorarne le proprietà meccaniche.

Secondo una particolare forma di attuazione della presente invenzione, adatta al trattamento di una miscela di idrocarburi contenenti eteroatomi, in particolare S, N o O, il detto processo per la preparazione di distillati medi e basi lubrificanti comprende, prima dello stadio di hydrocracking, un trattamento



idrogenante in condizioni tali da non produrre alcuna sostanziale variazione del suo peso molecolare medio, per ottenere una miscela di idrocarburi sostanzialmente saturi e privi di eteroatomi.

Miscele del tipo suddetto sono comunemente ottenibili per sintesi, come, ad esempio, le miscele paraffiniche prodotte mediante la sintesi di Fischer-Tropsch, specialmente con catalisi basata su cobalto. In particolare, tale variante di processo si applica vantaggiosamente a una miscela di idrocarburi sostanzialmente lineari comprendente fino al 20%, preferibilmente fino al 10%, in peso di una frazione organica non paraffinica, ed è caratterizzata da una sostanziale assenza di zolfo. In particolare il suo contenuto non paraffinico è costituito da composti organici ossigenati, quali alcoli o eteri, usualmente in quantità tra 0,1 e 10 %, preferibilmente tra 1,0 e 5 %, in peso.

Le modalità per la conduzione di detto trattamento idrogenante sono ben note nell'arte e non costituiscono una particolare criticità per il processo della presente invenzione, purché condotte in modo che la degradazione del peso molecolare della frazione trattata sia praticamente trascurabile, e comunque mai superiore al 15% di conversione in prodotti compresi nel tipico taglio denominato nafta, avente temperatura di distillazione inferiore a 150 °C. La conduzione dello stadio idrogenante deve pertanto essere tale che non più del 15%, preferibilmente non più del 10 % dei costituenti della miscela di alimentazione aventi temperatura di distillazione superiore a 150°C venga convertito a prodotti aventi temperatura di distillazione inferiore.

Tipiche, ma non limitative, condizioni di reazione dello stadio di idrogenazione sono: temperatura compresa tra 280-380 °C, pressione di idrogeno compresa tra 0,5 e 10 MPa e velocità spaziale (WHSV) compresa tra 0,5 e 4 h<sup>-1</sup>. Il

rapporto idrogeno/carica è compreso tra 200 e 2000 Nlt/Kg

La reazione di idrogenazione è notoriamente condotta in presenza di un adatto catalizzatore. Questo, secondo quanto noto nell'arte, comprende preferibilmente un metallo dei gruppi 8, 9 o 10 della tavola periodica degli elementi, disperso su supporto costituito di preferenza da un ossido inorganico, quale allumina, titania, silico-allumina ecc.. Catalizzatori di idrogenazione preferiti sono quelli a base di nichel, platino o palladio, supportati su allumina, silico-allumina, allumina fluorurata, con una concentrazione del metallo che, a seconda del tipo, è compresa tra 0,1 e 70%, preferibilmente da 0,5 a 10%, in peso.

Nel corso dello stadio di idrogenazione è possibile anche condurre la reazione in condizioni e con un catalizzatore tale da ottenere, se desiderato, un certo grado di isomerizzazione della miscela idrocarburica, secondo quanto noto nell'arte.

La miscela idrocarburica così idrogenata viene preferibilmente sottoposta a uno stadio di separazione, mediante distillazione, dei gas e prodotti volatili (< 150°C) eventualmente presenti, e ancor più preferibilmente, l'acqua e/o gli altri composti inorganici derivanti dalla idrogenazione.

Secondo una ulteriore forma di realizzazione del processo secondo la presente invenzione, lo stadio (i) può essere preceduto da uno stadio preliminare di separazione di una frazione bassobollente dalla miscela di alimentazione. Detto stadio preliminare può tipicamente includere una separazione flash di una miscela con punto di ebollizione finale compreso tra 150 e 370°C, preferibilmente tra 260 e 360°C, che contiene la gran parte dei composti ossigenati eventualmente presenti nel caso di alimentazione costituita da un prodotto della sintesi di Fischer-Tropsch. La miscela bassobollente così separata può successivamente essere processata

117

secondo una delle tecniche note per l'ottenimento di distillati medi e/o frazioni adatte alla produzione di benzine. Ad esempio, essa può essere sottoposta ad uno stadio di idrogenazione del tipo descritto in precedenza, seguito da uno stadio di isomerizzazione, in una adatta apparecchiatura in presenza di un catalizzatore e in condizioni tali da favorire la reazione di isomerizzazione rispetto a quella di cracking, come quelle descritte, ad esempio, nel brevetto europeo EP 908.231. Dal prodotto così isomerizzato vengono separate le desiderate frazioni di distillato medio mediante una usuale colonna di distillazione frazionata.

La frazione altobollente ottenuta nel suddetto stadio preliminare costituisce l'alimentazione dello stadio (i) e viene trattata in accordo con il processo della presente invenzione per l'ottenimento di distillati medi e basi lubrificanti di elevata qualità. Secondo un aspetto preferito, tuttavia, il successivo stadio (ii) è costituito da una distillazione flash atta a separare una frazione bassobollente comprendente i prodotti volatili (150-°C) e il distillato medio, dal residuo altobollente isomerizzato adatto per la formazione della base lubrificante. Detta frazione bassobollente viene quindi unita con il prodotto del suddetto stadio di isomerizzazione e inviata alla colonna di distillazione frazionata a valle di questo, oppure inviata almeno in parte a detto stadio di isomerizzazione al fine di aumentare ulteriormente la qualità del distillato medio così ottenuto, particolarmente della frazione kerosene.



Alcune possibili applicazioni del processo in accordo con la presente invenzione sono descritte di seguito con riferimento alle figure 1 e 2, senza con ciò voler limitare in alcun modo la portata complessiva dell'invenzione come qui rivendicata. In particolare:

- la FIGURA 1 illustra schematicamente un impianto per la realizzazione del processo secondo la presente invenzione, comprendente uno stadio di

15

hydrocracking e uno stadio di distillazione della miscela di prodotti ottenuta;

- la FIGURA 2 illustra schematicamente un caso particolare dell'impianto della FIGURA 1, in cui il residuo dalla distillazione viene ulteriormente trattato per migliorarne le prestazioni come base lubrificante.

In accordo con lo schema di impianto della FIGURA 1, una corrente 1 di idrocarburi sostanzialmente lineari ed essenzialmente privi di zolfo, ottenuta ad esempio da un processo di tipo Fischer-Tropsch, preferibilmente di tipo non-shifting, viene alimentata all'unità di hydrocracking (HCK) dello stadio (i) del presente processo insieme alla richiesta quantità di idrogeno mediante la linea 2.

Alla stessa unità viene eventualmente alimentata, tramite la linea 9, anche una parte del residuo 8 proveniente dalla successiva separazione del distillato medio, preferibilmente avente una temperatura di ebollizione superiore a 350 °C, in rapporto massivo preferibilmente compreso tra 0 e 90%, più preferibilmente tra 10 e 30% rispetto al volume totale del residuo.

Il prodotto di reazione dello stadio di hydrocracking, costituito da una miscela di idrocarburi aventi un grado di isomerizzazione (massa di idrocarburi non lineari/massa della miscela) preferibilmente maggiore del 50%, più preferibilmente maggiore del 70%, viene alimentato tramite la linea 3 ad uno stadio di separazione per distillazione (DIST), preferibilmente in una adatta colonna operante a pressione atmosferica o poco superiore, da cui vengono prelevati, mediante le linee 6 (kerosene) e 7 (gasolio), i distillati medi adatti come carburanti secondo la presente invenzione. Dall'unità DIST, in FIGURA 1, vengono anche ottenute: tramite la linea 4, una frazione gassosa C1-C5, relativamente poco significativa, e tramite la linea 5, una frazione leggera di idrocarburi, preferibilmente con punto di

ebollizione inferiore a 150 °C (nafta), in quantità complessiva vantaggiosamente inferiore al 20% in peso, preferibilmente inferiore al 15%, rispetto alla miscela di idrocarburi alimentata dalla linea 1.

Secondo un aspetto particolarmente distintivo della presente invenzione, l'utilizzo del suddetto catalizzatore supportato su solido amorfo silico-allumino-fosfatico nello stadio (i) di hydrocracking permette di ottenere al contempo una frazione di distillato medio di elevata qualità e con alta resa (bassa produzione di volatili 150-°C), dotato in particolare di eccellenti proprietà a freddo e alto numero di cetano, e un residuo altobollente con un contenuto sorprendentemente basso di paraffine lineari, il quale è particolarmente adatto per l'ottenimento di basi lubrificanti sia come tale, sia, preferibilmente, dopo un trattamento di deparaffinazione con tempi di contatto e conversioni vantaggiosamente ridotti.

Una forma particolarmente preferita del processo secondo la presente invenzione è illustrata schematicamente in accordo con lo schema di FIGURA 2.

Una corrente liquida 11 costituita da una miscela di idrocarburi lineari proveniente da un processo di sintesi di Fischer-Tropsch, comprendente anche prodotti insaturi (olefine lineari), in quantità fino al 10 % in peso, preferibilmente dal 2 al 5% in peso, e ossigenati (prevalentemente alcoli), in quantità fino al 10 % in peso, preferibilmente dal 2 al 7% in peso, viene separata nella colonna di distillazione D1 in una frazione leggera 13 con punto di ebollizione finale inferiore a 380°C, preferibilmente compreso tra 260 e 360 °C, e una frazione pesante 14, costituente il residuo alla distillazione. La distillazione in D1 è preferibilmente ad un solo stadio (flash) e può essere sostituita con un prelievo differenziato di due frazioni direttamente dal reattore di sintesi Fischer-Tropsch.

Preferibilmente il rapporto massivo tra le due frazioni 13 e 14 è compreso

nell'intervallo da 0,5 a 2,0, più preferibilmente da 0,8 a 1,5.

La frazione leggera 13 viene alimentata ad una unità di idroisomerizzazione (HDSM). Tuttavia, specialmente nel caso la presenza di eteroatomi o gruppi insaturi, e di composti ossigenati in particolare, possa costituire un inconveniente per il buon funzionamento del catalizzatore in questo stadio, detta frazione 13 viene preferibilmente alimentata ad una unità di idrogenazione (HDT) in cui viene posta in contatto con idrogeno (linea 12) in presenza di un adatto catalizzatore, in condizioni tali da rendere minima o assente la reazione di hydrocracking. L'unità di idrogenazione (HDT) può essere realizzata secondo la tecnica nota e comprende preferibilmente un reattore a pressione contenente un catalizzatore su letto fisso selezionato tra quelli adatti allo scopo menzionati in precedenza. Tipici catalizzatori di idrogenazione adatti allo scopo comprendono un metallo idrogenante, quale Ni, Pd o Pt supportato su un solido inerte o con attività acida, quale allumina, silice, silicoallumina, zeoliti o setacci molecolari. Non è escluso che durante l'idrogenazione si abbia anche una reazione di isomerizzazione e parziale hydrocracking, generalmente limitato ad una conversione inferiore al 15 % in peso rispetto al peso totale della frazione alimentata. La piccola frazione di composti volatili (150-°C) e l'eventuale acqua formata possono essere eventualmente separati mediante distillazione. La corrente leggera, idrogenata o non idrogenata, a seconda dei casi, viene quindi inviata ad uno stadio di idroisomerizzazione (HDSM) mediante la linea 16, in cui viene fatta reagire ancora in presenza di idrogeno, nelle usuali condizioni atte ad ottenere una estesa isomerizzazione e una parziale rottura delle catene idrocarburiche lineari. Condizioni adatte per l'isomerizzazione sono ampiamente riportate nell'arte, insieme ad una ampia rassegna di catalizzatori.

Una porzione, normalmente inferiore al 50%, preferibilmente tra 0 e 25% di detta frazione leggera, può essere eventualmente prelevata, tramite la linea 17, prima dello stadio di isomerizzazione, e miscelata nuovamente con detta frazione pesante della linea 14 per essere sottoposta ad hydrocracking.

In detto stadio di isomerizzazione, tipicamente la miscela idrocarburica viene addizionata di idrogeno (linea 15) in una quantità tra 150 e 1500 normal-litri per litro di liquido e fatta passare su un letto fisso di un adatto catalizzatore bifunzionale con attività idro-deidrogenante, preferibilmente costituito da un estruso comprendente dal 30 al 70% in peso di silico-allumina amorfa micro/meso porosa, e da 0,2 a 1 % in peso di platino o palladio, con una velocità spaziale compresa tra 0,1 e 10 h<sup>-1</sup>, ad una temperatura tra 300 e 450 °C e una pressione tra 1 e 10 MPa. Preferibilmente lo stadio di idroisomerizzazione viene condotto in modo da convertire almeno il 60%, meglio almeno 80% in peso, di idrocarburi lineari in idrocarburi isomerizzati e contenere al contempo al di sotto del 30%, meglio 20%, in peso la quantità di prodotto con punto di ebollizione maggiore di 150 °C convertita a prodotto con punto di ebollizione inferiore, in modo da limitare l'estensione del cracking.

La miscela isomerizzata viene inviata tramite la linea 24 ad una colonna di frazionamento D3, dopo essere stata unita con almeno una parte della frazione leggera 23 proveniente dalla colonna D2 di distillazione della frazione pesante sottoposta ad hydrocracking. Dalla colonna D3 si ottiene, in accordo con la presente invenzione, un distillato medio, eventualmente prelevato a due diversi livelli per separare il kerosene (linea 27) dal gasolio (linea 28), avente eccellenti proprietà a freddo, alto numero di cetano, preferibilmente maggiore di 50, e una ridotta emissione di agenti inquinanti. In particolare, si è trovato che è possibile ottenere



con il presente processo distillati medi aventi le seguenti caratteristiche:

	Kerosene (150-250°C)
Smoke Point	> 50 mm
Flash Point	> 40 °C
Freezing Point	< -47 °C
Aromatici	< 0,1 %
Zolfo	< 0.1 ppm
	Gas olio ( 250-360 °C)
B.C.N.	>70
Flash Point	> 160 °C
Pour Point	< -12 °C
Aromatici	< 0,1 %
Zolfo	< 0,1ppm

Dalla colonna di distillazione e frazionamento D3, si ottengono anche piccole quantità di prodotti a basso peso molecolare, particolarmente, tramite la linea 25, una frazione gassosa C1-C5, relativamente poco significativa, e tramite la linea 26, una frazione leggera di idrocarburi, preferibilmente con punto di ebollizione inferiore a 150 °C (nafta). Secondo un aspetto particolarmente vantaggioso della presente invenzione, la quantità di tali frazioni volatili è significativamente ridotta rispetto ad analoghi processi dell'arte, preferibilmente a meno del 20%, più preferibilmente a meno del 15%, in peso rispetto alla alimentazione iniziale dalla linea 1.

La frazione (linea 14) di idrocarburi altobollenti a basso contenuto di ossigeno e insaturi, viene addizionata della necessaria quantità di idrogeno (linea 18) e alimentata all'unità di hydrocracking (HCK) in accordo con lo stadio (i) del presente processo, secondo quanto visto precedentemente con riferimento allo



17

schema semplificato di FIGURA 1. Il prodotto ottenuto viene inviato, tramite la linea 19, ad una apparecchiatura di distillazione e frazionamento D2, che viene preferibilmente esercita in modo da ottenere una separazione della miscela di idrocarburi essenzialmente in due frazioni:

- F1 una frazione leggera, avente un punto di ebollizione inferiore a  $380^{\circ}\text{C}$ , preferibilmente inferiore a  $360^{\circ}\text{C}$ , e comprendente preferibilmente meno del 10% in peso di volatili ( $150^{\circ}\text{C}$ ), costituita da un prodotto con una elevata concentrazione di iso-paraffine, che viene inviata, tramite la linea 23, allo stesso stadio di frazionamento della frazione leggera 24 isomerizzata in (HISM);
- F2 una frazione residua, costituita da una miscela di idrocarburi altobollenti isomerizzati aventi sorprendentemente un contenuto ridotto di cere rispetto ai prodotti ottenuti con altri catalizzatori dell'arte nota in analoghe condizioni, il cui punto di ebollizione iniziale è maggiore di  $320^{\circ}\text{C}$ , preferibilmente maggiore di  $340^{\circ}\text{C}$ .

La combinazione delle due correnti 23 e 24, provenienti da stadi condotti su alimentazioni e in condizioni differenti, ma complementari, permette vantaggiosamente di ottenere, dopo opportuna distillazione in D3, frazioni di kerosene e gasolio con le eccellenti proprietà precedentemente elencate. All'occorrenza, una porzione, preferibilmente meno del 50 % in peso, della miscela F1 uscente dalla distillazione D2, è inviata tramite la linea 29 allo stesso stadio di isomerizzazione (HISM), al fine di aumentare ancora il grado e la distribuzione delle isomerizzazioni, e regolare la quantità relativa di gasolio e kerosene prodotti.

La frazione residua F2 può essere impiegata come tale per particolari utilizzi, oppure viene preferibilmente inviata (linea 20) ad uno stadio di dewaxing

113

(DWX) al fine di produrre base lubrificante. Secondo un aspetto preferito, essa viene in parte riciclata allo stadio di hydrocracking (HCK) mediante la linea 22, al fine di regolare la produttività del processo o variare il grado di isomerizzazione secondo le esigenze della produzione.

Il grado di isomerizzazione della frazione residua inviata sulla linea 20 è preferibilmente maggiore del 85 %.

Vantaggiosamente, essendo ridotta la quantità di paraffine lineari lo stadio di dewaxing in accordo con il processo della presente invenzione, se ritenuto necessario, può essere condotto in condizioni di tempi di contatto e resa di base lubrificante particolarmente favorevoli.

Detto stadio di dewaxing (DWX) può essere condotto secondo le usuali tecniche note, sia con solvente, sia, preferibilmente, in presenza di un catalizzatore adatto allo scopo. In quest'ultimo caso, la miscela parzialmente isomerizzata viene ancora fatta reagire in presenza di idrogeno e di un adatto catalizzatore solido, preferibilmente comprendente un metallo con attività idro-deidrogenante, usualmente un metallo nobile, supportato su zeolite o altro solido poroso cristallino.

In questo caso, contrariamente a quanto accade nella deparaffinazione al solvente, nella quale i cristalli di paraffina vengono separati fisicamente, le paraffine vengono trasformate selettivamente in composti isoparaffinici o prodotti di cracking più leggeri, in funzione del catalizzatore utilizzato. I prodotti di cracking sono principalmente paraffine a basso peso molecolare e olefine, costituite in parte (fino al 50% in peso) da composti C5- ed essendo la restante parte costituita da materiale avente un peso molecolare nell'intervallo della benzina.

I materiali catalitici maggiormente utilizzati sono zeoliti a pori medi (quali mordenite, ZMS-5, SAPO-11) e in qualche caso materiali a pori più larghi (quali

zeoliti beta e HY), ma anche altri materiali sono stati proposti.

Secondo l'uso, il dewaxing catalitico viene condotto a pressioni che possono variare da 2 a 20 MPa, offrendo più alte pressioni operative vantaggi in termini di ciclo di vita del catalizzatore, più alte rese e più alti indici di viscosità dei prodotti deparaffinati. Le condizioni di temperatura WABT e velocità spaziale LHSV preferite sono quelle tipiche di un idrotrattamento, essendo la WABT compresa tra 315 e 400 °C e la LHSV tra 0,3 e 1,5 h<sup>-1</sup>.

A valle dello stadio di deparaffinazione catalitica è usualmente previsto un trattamento su un tipico catalizzatore di "finishing" per migliorare il colore e rimuovere ogni traccia di molecole reattive, quali le olefine, in modo da conferire migliore stabilità al prodotto.

Al termine di detto stadio di dewaxing, dopo allontanamento degli ultimi residui (< 3% in peso) di prodotti volatili, formati a seguito di parziale hydrocracking, si ricava (linea 21) un prodotto liquido isomerizzato, con eccellenti proprietà a freddo ed elevata viscosità, avente un punto di ebollizione iniziale superiore a 350°C, preferibilmente > 360 °C e con una temperatura di distillazione (estrapolata) del 90 % della miscela (T90) inferiore a 700°C (per estrapolazione).

Allo scopo di descrivere ancora più dettagliatamente la presente invenzione, ed evidenziarne i vantaggi, ne sono di seguito riportati alcuni esempi di realizzazione pratica, i quali rivestono comunque carattere meramente illustrativo di aspetti particolari dell'invenzione e non possono essere considerati in alcun modo come limitativi della portata complessiva della stessa.

#### ESEMPI

Per la conduzione degli esempi pratici di realizzazione della presente invenzione, sono state utilizzate le sotto riportate metodiche di analisi e



67

caratterizzazione.

- Diffrazione di raggi X da polveri (XRD): l'analisi è stata effettuata utilizzando un diffrattometro verticale Philips X'PERT equipaggiato con contatore proporzionale degli impulsi e monocromatore secondario a cristallo curvo di grafite; per ogni campione sono state effettuate due diverse riprese: la prima nella regione angolare  $1.5 \leq 2\theta \leq 10^\circ$  con step di  $0.05^\circ 2\theta$  e tempi di accumulo di 20 s/step e slitte divergenti fisse di  $1/6^\circ$ ; la seconda nell'intervallo spettrale  $3 \leq 2\theta \leq 53^\circ$  con step di  $0.05^\circ 2\theta$  e tempi di accumulo di 10 s/step e slitte divergenti fisse di  $1^\circ$ ; in entrambi i casi la radiazione era  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ).
- Le informazioni sulle caratteristiche dei catalizzatori in esame sono ricavate dalla valutazione delle isoterme di adsorbimento/desorbimento di  $\text{N}_2$  alla temperatura dell' $\text{N}_2$  liquido, ottenute usando uno strumento ASAP 2010 (Micrometrics) ed un Sorptomatic 1990.  
Prima dell'acquisizione delle isoterme, i campioni ( $\sim 0.3 \text{ g}$ ) sono stati degasati per 16 ore a  $350^\circ\text{C}$  a pressione ridotta.
- Il volume totale specifico dei pori ( $V_p$ ) è stato calcolato utilizzando il metodo di Gurvitsch a  $p/p^\circ = 0.995$ . Quando le isoterme di adsorbimento terminano con un plateau è possibile escludere fenomeni riconducibili a macropori o porosità interparticellare, per cui è possibile una determinazione precisa di tale parametro. Quando le isoterme non terminano con un plateau il  $V_p$  è solamente indicativo.
- Misura della dimensione dei pori: il diametro medio dei pori è stato determinato tramite il metodo DFT (density functional theory), per i dettagli del quale si fa riferimento alla pubblicazione di P. A. Webb and C. Orr, in

4

“Analytical Methods in Fine Particle Technology”, Micrometrics Instruments Corp. (1997), p. 81.

- Misura dell'area superficiale specifica: l'area superficiale specifica è stata valutata tramite il grafico lineare BET a due parametri nell'intervallo  $p/p^0$  0,01-0,2 e tramite il metodo DFT (density functional theory).
- “Pour point”: secondo la normativa ASTM D97
- Viscosità @100 cSt: secondo la normativa ASTM D445
- Viscosity index : secondo la normativa ASTM D2270

#### Reagenti e materiali

Nel corso delle preparazioni riportate negli esempi sono stati utilizzati i reattivi commerciali di seguito elencati:

tetrapropilammonio idrossido (TPA-OH)	SACHEM
alluminio tri-isopropossido	FLUKA
tetraetilsilicato	DYNAMIT NOBEL
allumina (VERSAL 250, Pseudo-Boehmite)	LAROCHE
metilcellulosa (METHOCEL)	FLUKA
acido fosforico	CARLO ERBA

I reattivi e/o solventi utilizzati e non sopra riportati sono quelli di uso più comune e possono agevolmente essere rintracciati presso gli usuali operatori commerciali specializzati nel settore.

#### ESEMPIO 1: catalizzatore con $P/Al = 1$

In un pallone a tre colli, munito di agitatore ad asta e di un refrigerante a bolle, vengono introdotti 239,50 g ml di acqua demineralizzata, 3,40 g di una soluzione ammoniacale al 30% in peso e 2,30 g di una soluzione di acido fosforico al 85% in peso (equivalenti a 0,02 moli di fosfato triammonico  $(NH_3)_3PO_4$ ). Alla

7

miscela così preparata si aggiungono 50,80 g di una soluzione acquosa al 40% in peso di tetrapropilammonio idrossido (TPA-OH , 0,01 moli) e 4,08 g di alluminio tri-isopropossido (0,02 moli). La miscela viene mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per circa 60 minuti, fino ad ottenere una soluzione limpida. A questa si aggiungono rapidamente 208 g di tetraetil-ortosilicato ( TEOS; 1,00 moli) e si porta la temperatura a 60°C, mantenendo il tutto sotto agitazione in queste condizioni per altre 3 ore. Al termine si osserva la formazione di un gel, che viene raffreddato a temperatura ambiente e lasciato a riposo 20 ore. Si ottiene in tal modo un gel omogeneo caratterizzato dai seguenti rapporti molari tra i costituenti:  $\text{Si/Al} = 51$  ;  $\text{TPA-OH/Si} = 0,098$ ;  $\text{H}_2\text{O/Si} = 15$ ;  $\text{Si/P} = 50$

Il gel così ottenuto viene prima essiccato in aria per circa 3 ore, e quindi calcinato per riscaldamento, sempre in corrente d'aria, a 550 °C per 5 ore. Si ottiene al termine un solido amorfo in accordo con la presente invenzione, identificato dalla seguente formula bruta:  $\text{SiAl}_{0,02}\text{P}_{0,02}\text{O}_{2,08}$ .

La completa assenza di aggregati cristallini è stata confermata mediante diffrazione a raggi X. Mediante spettroscopia NMR applicata agli isotopi  $^{31}\text{P}$  e  $^{27}\text{Al}$ , è stato identificato che almeno l'80% del fosforo è legato mediante legami Al-O-P alla matrice di silico-allumina amorfa. I risultati dell'analisi morfologica sono riassunti nella successiva tabella 1.

#### ESEMPI 2 e 3

La procedura in accordo con il precedente esempio 1 è stata ripetuta modificando di volta in volta la quantità di fosfato triammonico inizialmente prodotto per mescolamento di ammoniaca e acido fosforico in soluzione acquosa, in modo che il rapporto P/Al nel gel sia di 0,5 e 2 per gli esempi 2 e, rispettivamente, 3. I risultati dell'analisi morfologica e dell'analisi elementare sono

riassunti nella successiva tabella 1.

#### ESEMPIO 4

La procedura dell'esempio 1 è stata ripetuta esattamente, con la sola differenza che lo stadio di idrolisi e gelificazione viene condotto in una miscela etanolo/acqua in cui i rapporti molari etanolo/SiO<sub>2</sub> = 8 e H<sub>2</sub>O/ SiO<sub>2</sub> = 8. Al termine, il prodotto così ottenuto viene sottoposto alla caratterizzazione secondo le tecniche sopra menzionate. I dati morfologici sono riportati nella successiva tabella 1.

#### ESEMPIO 5

In un pallone a tre colli, munito di agitatore ad asta e di un refrigerante a bolle, vengono introdotti 239,50 g ml di acqua demineralizzata, 6,78 di una soluzione ammoniacale al 30% in peso e 4,59 g di una soluzione di acido fosforico al 85% in peso (equivalenti a 0,040 moli di fosfato triammonico (NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Alla miscela così preparata si aggiungono 50,8 g di una soluzione acquosa al 40% in peso di tetrapropilammonio idrossido (TPA-OH , 0,10 moli) e 8,13 g di alluminio tri-isopropossido (0,04 moli). La miscela viene mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per circa 60 minuti, fino ad ottenere una soluzione limpida. A questa si aggiungono rapidamente 208 g di tetraetilortosilicato ( TEOS; 1,00 moli) e si procede quindi analogamente a quanto descritto nel precedente esempio 1. Si ottiene al termine un solido amorfo in accordo con la presente invenzione, identificato dalla formula bruta SiAl<sub>0,02</sub>P<sub>0,02</sub>O<sub>2,08</sub>, il quale viene sottoposto alla caratterizzazione secondo le tecniche sopra menzionate. I dati morfologici sono riportati nella successiva tabella 1.

La struttura dei catalizzatori solidi ottenuti in accordo con i precedenti esempi da 2 a 5 è stata determinata, analogamente al prodotto ottenuto in accordo con l'esempio 1, mediante diffrazione a raggi X e spettroscopia NMR, rivelando



trattarsi di solidi completamente amorfi in cui almeno l'80% del fosforo è legato mediante legami Al-O-P alla matrice di silico-allumina.

#### ESEMPIO 6 (comparativo)

La procedura dell'esempio 1 è stata ripetuta esattamente, con la sola differenza che il rapporto P/Al nel gel era uguale a 5, anziché 1.

La struttura del solido così ottenuto, determinata mediante diffrazione a raggi X e spettroscopia NMR, è risultata analoga a quella del prodotto dell'esempio 1, ma la struttura dei pori ne è risultata fortemente modificata, con parziale collassamento degli stessi, come provato dalla significativa riduzione del loro volume.

#### ESEMPIO 7 (comparativo)

È stato preparato un supporto solido di silice allumina amorfa non contenente fosforo, ripetendo la stessa procedura del precedente esempio 1, ma senza introdurre la soluzione di fosfato triammonico. I risultati della caratterizzazione sono riassunti nella seguente tabella 1. Si nota una significativa riduzione del diametro medio dei pori.

Esempio	Si/Al	P/Al	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (ml/g)	d <sub>DFT</sub> (nm)
1	50	1,0	700	0,96	6,1
2	50	0,5	720	0,84	5,3
3	50	2,0	520	1,62	25,0
4	50	2,0	760	1,57	13,0
5	25	1,0	500	1,35	19,0
6 (comp.)	50	5	80	0,06	--
7 (comp.)	50	0	760	0,49	2,3

Tabella 1: Proprietà morfologiche dei catalizzatori.



#### ESEMPIO 8: catalizzatore estruso

In un mescolatore a vomeri da 10 litri, mantenuto ad una velocità di agitazione di 70-80 giri al minuto, vengono introdotti 5 kg di un gel umido preparato ripetendo esattamente il procedimento del precedente esempio 1, ma omettendo la fase di essiccazione e calcinazione, 1,466 kg di allumina (pseudo-bohemite, VERSAL 150), precedentemente essiccati per 3 ore in aria a 150°C, e 0,205 kg di metilcellulosa e si lascia in agitazione per circa 1 ora. Si introducono quindi 50 ml di acido acetico glaciale e si porta la temperatura del mescolatore a circa 60°C, continuando l'agitazione fino ad ottenere una pasta omogenea avente la desiderata consistenza per la successiva estrusione. Questa viene caricata in un estrusore tipo HUTT, estrusa e tagliata in granuli (pellets) cilindrici della desiderata dimensione (circa 2 x 4 mm). Il prodotto viene lasciato a riposo per circa 6-8 ore e quindi essiccato mantenendolo in corrente di aria a 100 °C per 5 ore. Infine viene calcinato in muffola a 550 °C per 5 ore in corrente d'aria.

Si ottiene in tal modo un solido estruso poroso con caratteristiche acide (identificato nel seguito anche con il termine "estruso" per maggiore semplicità), composto essenzialmente di una fase amorfa di silice/allumina/fosfato (60% in peso, mediante diffrazione raggi X) e una fase cristallina di allumina (pseudo-bohmite), le cui caratteristiche morfologiche sono riportate nella successiva tabella 2.

#### ESEMPI da 9, a 12 e 13 (comparativo)

È stata ripetuta la medesima procedura del precedente esempio 8, ma sostituendo il solido amorfo preparato in accordo con l'esempio 1 con i solidi preparati in accordo con i rispettivi esempi come riportati nella seconda colonna della seguente tabella 2.

Si ottengono in tal modo dei solidi estrusi porosi le cui caratteristiche morfologiche sono riportate nella tabella 2.

Esempio	fase amorfa (Esempio N.)	P/Al	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (ml/g)	d <sub>DFT</sub> (nm)
8 (156/24)	1	1	540	0,91	7,6
9 (156/31)	3	2	460	1,26	18,0
10 (156/43)	4	2	510	1,25	16,0
11(156/124)	2	0,5	n.d.	n.d.	n.d.
12 (185/89)	5	1	400	1,12	18,0
13 (comp)156/37	7	0	590	0,88	< 6,0

Tabella 2: Proprietà morfologiche degli estrusi.

ESEMPIO 14: formazione di un catalizzatore di hydrocracking a base di platino

Allo scopo di evidenziare le vantaggiose proprietà del solido amorfo della presente invenzione come supporto cataliticamente attivo in processi di idrotrattamento di idrocarburi, è stato preparato un catalizzatore di "hydrocracking" contenente platino come metallo di idro-deidrogenazione.

Per disperdere il platino sul supporto è stata utilizzata una soluzione acquosa di acido esacloroplatinico (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>), acido cloridrico ed acido acetico nei seguenti rapporti molari tra loro: H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> / HCl / CH<sub>3</sub>COOH = 1 / 0.84 / 0.05, avente una concentrazione in platino di 7,69·10<sup>-3</sup> M. Un volume di 60 ml di questa soluzione è stato aggiunto a 30 g del solido estruso, ottenuto in accordo con il precedente esempio 8, in modo che tutto il solido sia ricoperto dalla soluzione, al fine di evitare disomogeneità nella distribuzione del platino. La sospensione così ottenuta è mantenuta in agitazione per circa un'ora e quindi degasata per aspirazione sotto vuoto (circa 1 Kpa) a temperatura ambiente. Successivamente è

stato rimosso il solvente per riscaldamento a circa 70°C in corrente di aria. Il prodotto secco è stato infine calcinato in flusso di aria con la seguente rampa di temperatura 25-350°C in 2 ore, a 350 °C per 2 ore, 350-400°C in 50 min., a 400 °C per 3 ore.

Al termine si ottiene un catalizzatore supportato per "hydrocracking" avente le seguenti caratteristiche:

59,8 % in peso di solido amorfo attivo (rapporto molare Si/Al = 51, P/Al = 1)

39,9 % in peso di gamma-allumina

0,3 % in peso di platino

#### ESEMPI 15, 16 e 17 (comparativo)

Sono stati preparati altri tre campioni di catalizzatore per "hydrocracking" ripetendo esattamente il procedimento del precedente esempio 14, ma utilizzando gli estrusi in accordo con gli esempi 9, 10 e 13 (comparativo), rispettivamente negli esempi 15, 16 e 17(comparativo). Le caratteristiche compositive relative a fase amorfa, gamma-allumina e contenuto di platino dei catalizzatori ottenuti sono essenzialmente le stesse dell'esempio 14, mentre le misure morfologiche sono di seguito riportate nella tabella 3.

Esempio	P/Al	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (ml/g)	d <sub>DFT</sub> (nm)
14	1	490	0,84	7,3
15	2	430	1,12	15,0
16	2	470	1,02	16,0
17(comp.)	0	510	0,82	n.d.



Tabella 3: caratteristiche morfologiche dei catalizzatori con 0,3% Pt

### ESEMPIO 18

120 ml della soluzione acquosa di acido esacloroplatinico utilizzata nei precedenti esempi ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 / \text{HCl} / \text{CH}_3\text{COOH} = 1 / 0.84 / 0.05$ ,  $[\text{Pt}] = 7,69 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ), sono stati aggiunti a 30 g del solido estruso ottenuto in accordo con il precedente esempio 8, in modo che tutto il solido sia ricoperto dalla soluzione, al fine di evitare disomogeneità nella distribuzione del platino. La sospensione così ottenuta è stata trattata con le stesse modalità descritte nel precedente esempio 14, per ottenere al termine, dopo calcinazione, un catalizzatore supportato per "hydrocracking" avente le seguenti caratteristiche:

59,8 % in peso di solido amorfo attivo (rapporto molare  $\text{Si}/\text{Al} = 51$ ,  $\text{P}/\text{Al} = 1$ )

39,9 % in peso di gamma-allumina

0,59 % in peso di platino

### ESEMPI 19, 20 e 21 (comparativo)

Sono stati preparati altri tre campioni di catalizzatore per "hydrocracking" contenenti 0,6% in peso di platino, ripetendo esattamente il procedimento del precedente esempio 18, ma utilizzando gli estrusi in accordo con gli esempi 11, 12 e 13 (comparativo), rispettivamente negli esempi 19, 20 e 21 (comparativo). Le caratteristiche compositive relative a fase amorfa, gamma-allumina e contenuto di platino dei catalizzatori ottenuti sono essenzialmente le stesse dell'esempio 18, mentre le caratteristiche morfologiche non differiscono significativamente da quelle del supporto attivo originale.

### ESEMPI da 22 a 26

Sono state condotte alcune prove di "hydrocracking" su una miscela di paraffine, solida a temperatura ambiente, ottenuta mediante sintesi di Fischer-Tropsch, utilizzando i catalizzatori dei precedenti esempi da 18 a 21.

13

Le prove di hydrocracking sono state condotte in un reattore tubolare a letto fisso avente un volume utile di carica di 15 ml, corrispondente ad una altezza del letto catalitico nel tratto isoterma di circa 10 cm. Il reattore è dotato delle opportune connessioni per la continua alimentazione dei reagenti in equicorrente e il prelevamento della miscela di reazione. Idrogeno viene alimentato alla pressione desiderata mediante un flussimetro di massa; la miscela di paraffine viene mantenuta allo stato liquido ad una temperatura di circa 110 °C e alimentata mediante una pompa.

La temperatura del reattore viene controllata mediante un sistema termostatico in grado di operare fino a 400 °C. Una adeguata strumentazione analitica è connessa in linea per l'analisi in tempo reale della composizione del prodotto di reazione.

Nel reattore vengono caricati 8 g di catalizzatore e attivati in accordo con la metodologia descritta in precedenza.

Come alimentazione viene utilizzato un taglio 370+°C di una miscela di paraffine ottenute per sintesi di Fischer-Tropsch, avente la seguente composizione in peso:

Frazione $\leq 150$ °C	0,0
Kerosene (da 150 a 260 °C)	0,3
Gasolio (da 260 a 370 °C)	1,9
Frazione $> 370$ °C	97,8

Sono state condotte diverse prove di "hydrocracking" su detta composizione paraffinica, ad una pressione totale di circa 5 MPa e un rapporto in peso idrogeno/(miscela idrocarburi) di circa 0,1. Nella sottostante tabella 4, sono riportate le condizioni sperimentali e i catalizzatori utilizzati negli esempi da 22 a

26. Il tempo di contatto (1/WHSV) è stato regolato secondo la tecnica usuale in modo da avere al termine i desiderati gradi di conversione.

Condizioni	Esempio 22	Esempio 23	Esempio 24	Esempio 25	Esempio 26 (*)
Temperatura (°C)	355	335	345	340	345
H <sub>2</sub> /cere (peso/peso)	0, 105	0,105	0,105	0,105	0,105
Pressione (MPa)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Catalizzatore (Es. N.)	Es. 18	Es. 19	Es. 20	Es. 19	Es. 21 (*)
P/Al (atom/atom)	1	0,5	1	0,5	0
Si/Al (atom/atom)	51	51	25	51	51
WHSV (h <sup>-1</sup> )	2	2	2	2	2

(\*) comparativo

Tabella 4: condizioni di processo

Sulla miscela uscente è stato effettuato un frazionamento mediante analisi gas-cromatografica, e su questa base viene misurato il grado di conversione della frazione di idrocarburi aventi più di 22 atomi di carbonio C<sub>22</sub><sup>+</sup>, corrispondente grosso modo alla frazione con punto di ebollizione > 370 °C. Nella seguente tabella 5 sono riportati i dati compositivi relativi alle rese nei vari tagli di distillazione ottenuti al termine del processo.

Una parte dei prodotti di hydrocracking viene distillata a 360 °C e sul residuo viene determinato il contenuto in base lubrificante secondo la metodica qui di seguito riportata. Il residuo 360+ viene sciolto a 40°C in una miscela 1/1 vol./vol. di metil-etilchetone e toluene. Il rapporto (solvente)/(residuo 360+) è 4/1 vol./vol.; una parte del solvente (circa 1/8 del totale) viene utilizzato in fase di lavaggio della paraffina raccolta sul filtro. La temperatura della soluzione viene

11

abbassata fino a  $-20^{\circ}\text{C}$  ad una velocità di  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Al termine, la miscela viene filtrata alla temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$ . Il prodotto deparaffinato viene separato dal solvente per distillazione sotto vuoto e successivo strippaggio in corrente di azoto a  $80^{\circ}\text{C}$ .

Si misura la quantità di prodotto ottenuto per determinare il contenuto in base lubrificante di detto residuo 360+. La base lubrificante viene quindi caratterizzata mediante misurazione della viscosità @ $100^{\circ}\text{C}$  e dell'indice di viscosità (viscosity index). I risultati sono riportati nella successiva tabella 5, dalla quale si evidenziano chiaramente i sorprendenti miglioramenti ottenuti con il supporto cataliticamente attivo della presente invenzione, rispetto ad un supporto di silice allumina di analoga composizione, ma non contenente fosforo. In particolare, secondo gli esempi da 22 a 25 in accordo con la presente invenzione, è possibile ottenere mediante un solo stadio di hydrocracking una elevata resa in distillati medi (colonne 150-260 e 260-370) e un residuo altobollente contenente oltre 80% in peso di base lubrificante con una viscosità notevolmente superiore rispetto a quella ottenuta nelle stesse condizioni di processo con un catalizzatore dell'arte nota (esempio 26 comparativo).

Oltre a quanto sopra descritto, altre possibili forme di attuazione o equivalenti modifiche della presente invenzione non qui specificatamente menzionate, sono da considerarsi come mere varianti della stessa e comprese in ogni caso nella portata delle successive rivendicazioni.



Esempio	Temp. (°C)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	Convers. C22+	Rese nei prodotti di "hydrocracking" (% in peso)				Base lubrificante		
				(intervalli di distillazione delle frazioni in °C)				Resa % sul residuo 360+°C	Viscosità @100°C (cSt)	Indice di viscosità
				< 150	150-260	260-370	>370			
22	355	2	80,27	23,4	24,180	32,2	19,3	99	5,23	143
23	335	2	63,8	17,1	22,714	23,972	36,034	96	5,97	157
24	345	2	69,6	22,6	20,332	26,808	30,189	87	5,47	145
25	340	2	73,3	19,7	23,657	30,416	26,137	100	5,34	148
26(*)	345	2	77,5	20,9	26,151	30,842	21,981	86	4,56	142

(\*) Comparativo

Tabella 5: composizione e proprietà dei prodotti di hydrocracking



## RIVENDICAZIONI

1. Processo per la contemporanea preparazione di distillati medi e basi lubrificanti a partire da una alimentazione comprendente una miscela di idrocarburi prevalentemente paraffinici ottenuti mediante un processo di sintesi da idrogeno e monossido di carbonio, costituita per almeno il 30%, preferibilmente almeno il 50%, da una frazione altobollente avente una temperatura di distillazione superiore a 360 °C, comprendente:

- (i) almeno uno stadio di hydrocracking in cui detta miscela di idrocarburi viene fatta reagire con idrogeno ad una temperatura compresa tra 200 e 450 °C e una pressione tra 0,5 e 15 MPa, in presenza di un catalizzatore, per un tempo sufficiente a convertire almeno il 40 % di detta frazione altobollente in una frazione di idrocarburi distillabili a temperatura inferiore a 360°C;
- (ii) uno stadio di distillazione del prodotto dello stadio (i) per la separazione di almeno una frazione di distillato medio e almeno un residuo altobollente con punto di ebollizione iniziale uguale o maggiore di 340°C, u

caratterizzato dal fatto che detto stadio di hydrocracking (i) è condotto in presenza di un catalizzatore supportato comprendente:

- (A) un supporto a carattere acido costituito da un solido poroso cataliticamente attivo, comprendente silicio, alluminio, fosforo e ossigeno legati tra loro in modo tale da formare un ossido misto amorfo costituente una unica fase, caratterizzato da un rapporto atomico Si/Al compreso tra 15 e 250, un rapporto P/Al di almeno 0,1, ma inferiore a 5, un volume totale dei pori compreso tra 0,5 e

2,0 ml/g, un diametro medio dei pori compreso tra 3 nm e 40 nm e una area superficiale specifica tra 200 e 1000 m<sup>2</sup>/g;

- (B) almeno un metallo con attività idro-deidrogenante scelto nei gruppi da 6 a 10 della tavola periodica degli elementi, disperso su detto supporto (A) in una quantità compresa nell'intervallo da 0,05 a 5 % in peso rispetto al peso totale del catalizzatore.
2. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui detto supporto attivo del catalizzatore ha un volume totale dei pori compreso tra 0,7 e 1,7 ml/g, una area superficiale compresa tra 300 e 900 m<sup>2</sup>/g, e un diametro medio dei pori compreso tra 5 e 30 nm, un rapporto Si/Al compreso tra 20 e 200 e un rapporto P/Al compreso tra 0,3 e 3,5.
  3. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 e 2, in cui, nella curva di distribuzione delle dimensioni dei pori di detto supporto attivo del catalizzatore, la differenza tra il 10% e il 90% è compresa in un intervallo di diametri tra 2 e 40 nm.
  4. Processo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto catalizzatore comprende, in aggiunta a detto supporto attivo (A), preferibilmente in miscela con esso, un legante costituito da un solido inorganico inerte.
  5. Processo secondo la precedente rivendicazione 4, in cui detto legante inerte è scelto tra silice, allumina, argilla, ossido di titanio (TiO<sub>2</sub>) o di zirconio (ZrO<sub>2</sub>), ossido di boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), o miscele dei detti.
  6. Processo secondo una delle precedenti rivendicazioni 4 e 5, in cui detto legante è in quantità da 1 a 70 % in peso, preferibilmente da 20 a 50 % in peso, rispetto al peso di detto legante inerte e di detto supporto amorfo (A).

18

7. Processo secondo una delle precedenti rivendicazioni da 4 a 6, in cui detto catalizzatore è in forma di cilindretti (pellets) della dimensione intorno a 2-5 mm di diametro e 2-10 mm di lunghezza.
8. Processo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto metallo nel componente (B) del catalizzatore è scelto tra nichel, molibdeno, tungsteno, cobalto, platino, palladio e loro miscele, preferibilmente platino e palladio.
9. Processo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui la concentrazione di detto metallo con attività idro-deidrogenante è compresa tra 0,2 e 1% in peso rispetto al peso totale del detto catalizzatore.
10. Processo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detta miscela di alimentazione comprende un prodotto di sintesi di tipo Fischer-Tropsch.
11. Processo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui almeno l'80% in peso di detta miscela di idrocarburi è costituita da paraffine.
12. Processo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detta miscela di alimentazione è costituita per almeno il 80% in peso da paraffine lineari aventi da 5 a 80 atomi di carbonio e un punto di ebollizione iniziale compreso nell'intervallo tra 45 e 675 °C (per estrapolazione).
13. Processo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 1 a 11, in cui detta miscela di alimentazione comprende dal 40 al 80 % in peso di una frazione altobollente distillabile a temperatura  $\geq 360^{\circ}\text{C}$ , e dal 20 al 60% in peso di distillato medio.
14. Processo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 1 a 11, in cui detta miscela di alimentazione ha un punto di ebollizione iniziale di



almeno 260°C.

15. Processo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto stadio (i) di "hydrocracking" è condotto ad una temperatura compresa tra 300 e 370 °C e a una pressione compresa tra 1 e 10 MPa, comprendendo anche la pressione di idrogeno.
16. Processo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto stadio (i) di "hydrocracking" è condotto con un rapporto massivo iniziale (idrogeno)/(idrocarburi) compresi tra 0,03 e 0,2.
17. Processo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui la conversione  $\alpha$  in detto stadio (i) di "hydrocracking" è compresa tra 60 e 90%, preferibilmente tra 65 e 80%.
18. Processo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui il residuo altobollente ottenuto da detto stadio (ii) comprende almeno 80% in peso di una miscela idrocarburaica isomerizzata.
19. Processo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui una parte di detto residuo altobollente ottenuto da detto stadio (ii) viene riciclato allo stadio (i) di hydrocracking.
20. Processo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto residuo altobollente utilizzato per la produzione di base lubrificante è sottoposto ad un trattamento di dewaxing.
21. Processo secondo la rivendicazione 20, in cui detto stadio di dewaxing consiste in un dewaxing catalitico.
22. Processo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, comprendente in aggiunta un trattamento idrogenante della alimentazione a detto stadio (i) di "hydrocracking".

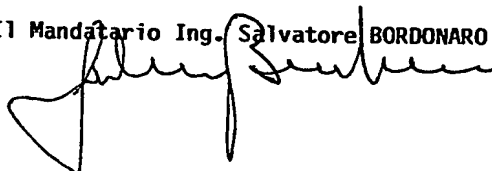
23. Processo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui, prima dello stadio di "hydrocracking", da detta alimentazione viene separata per distillazione una frazione leggera con punto di ebollizione finale inferiore a 380°C, preferibilmente compreso tra 260 e 360 °C.
24. Processo secondo la rivendicazione 23, in cui detta frazione leggera viene sottoposta ad un trattamento di idroisomerizzazione in presenza di un adatto catalizzatore bifunzionale con attività idro-deidrogenante, per ottenere una miscela isomerizzata.
25. Processo secondo la rivendicazione 24, in cui detta frazione leggera viene sottoposta ad un trattamento idrogenante, prima del trattamento di idroisomerizzazione.
26. Processo secondo una delle precedenti rivendicazioni da 23 a 25, in cui detta frazione leggera o un prodotto da questa ottenuto viene unita con almeno una parte di, preferibilmente tutta, detta frazione di distillato medio ottenuta nello stadio (ii) e inviata ad uno stadio frazionamento per la produzione di almeno una frazione di distillato medio, preferibilmente gasolio.

MILANO 03 LUG. 2003

PC



Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO



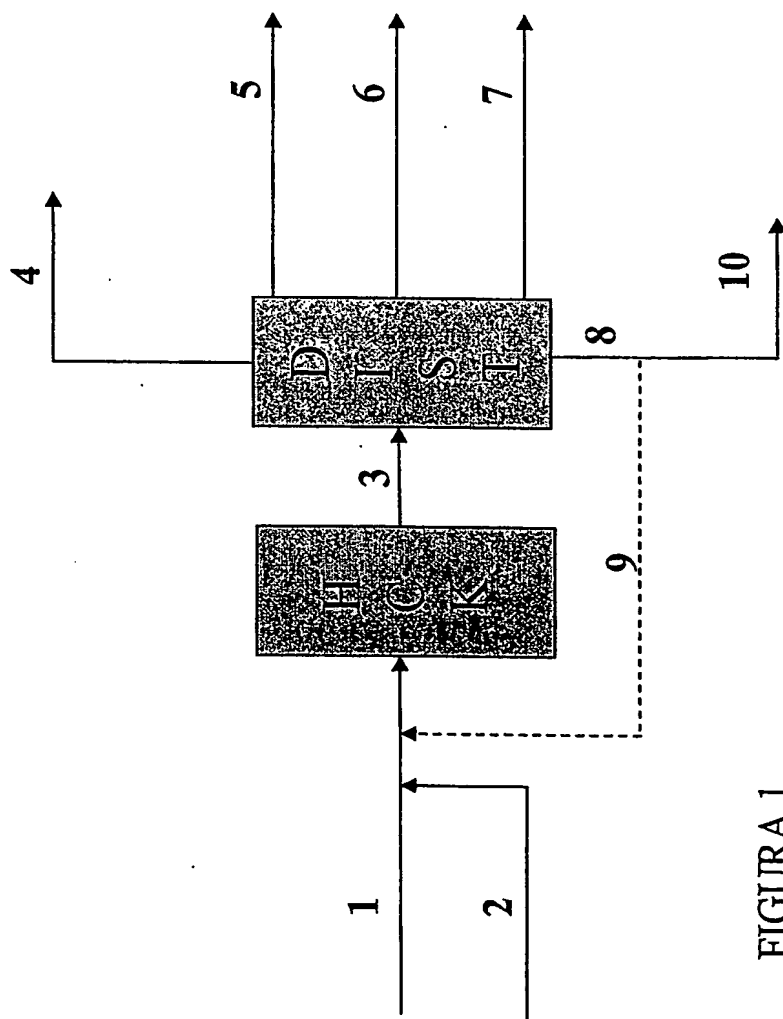
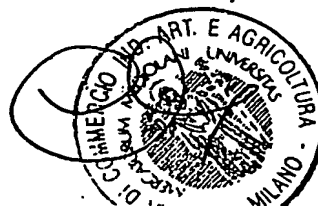


FIGURA I

0003'001361



*Salvatore Benvenuti*

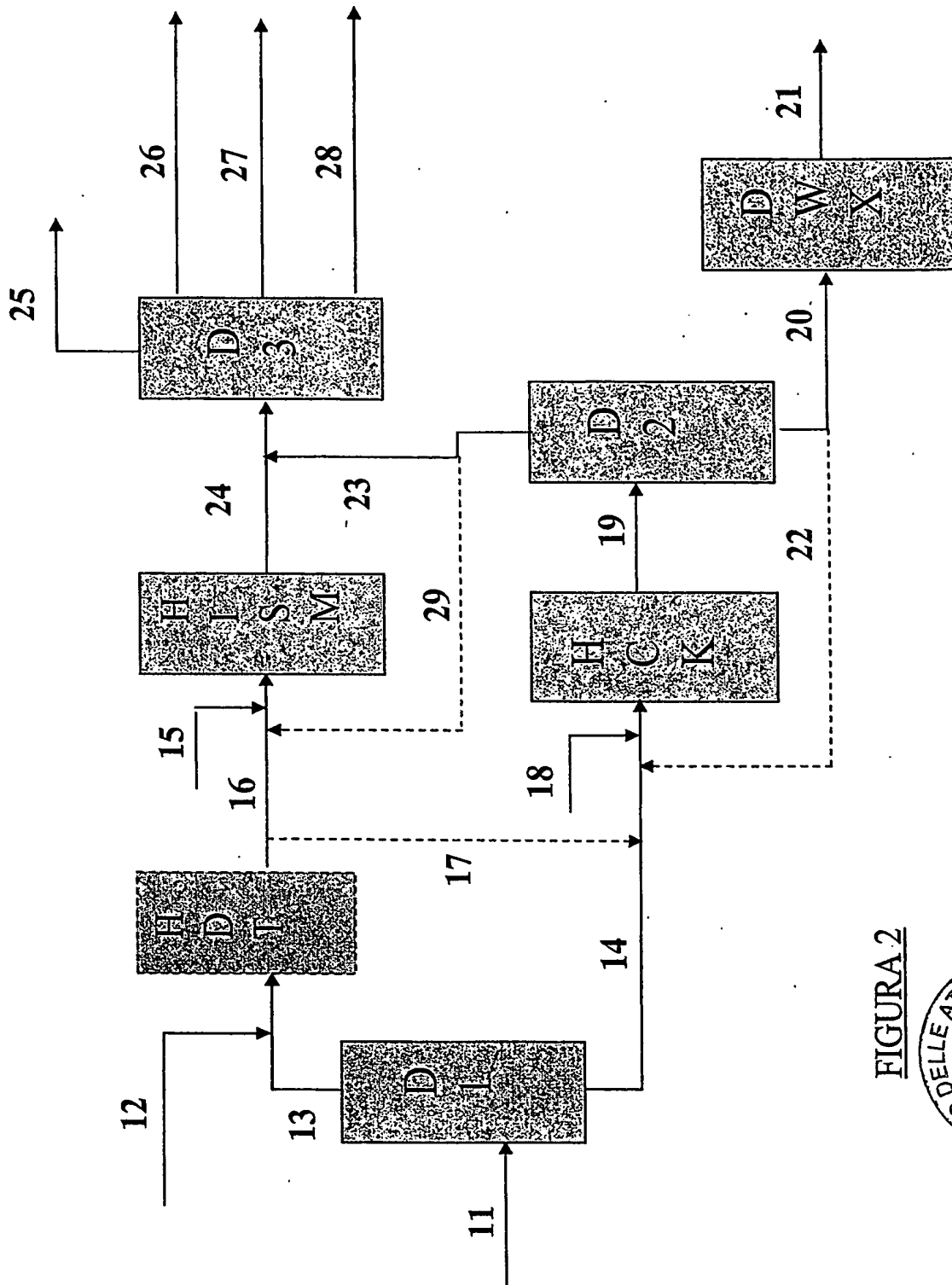
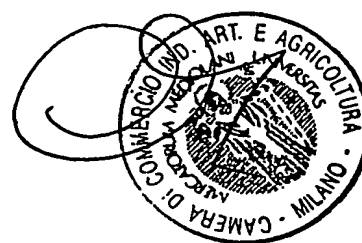


FIGURA 2



*Salvatore Biondi*

M 003 001361



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**